

Technische Universität München
TUM School of Engineering and Design

Charakterisierung der Befüllung von Lithium-Ionen-Zellen mit Elektrolytflüssigkeit

Florian J. Günter

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Engineering and Design der Technischen Universität München zur Erlangung eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitz: Prof. Dr.-Ing. Harald Klein

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr.-Ing. Gunther Reinhart
2. Prof. Dr.-Ing. Rüdiger Daub
3. Prof. Dr. Hubert A. Gasteiger

Die Dissertation wurde am 25.11.2022 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die TUM School of Engineering and Design am 21.03.2023 angenommen.

Geleitwort der Herausgeber

Die Produktionstechnik ist in Zeiten globaler Herausforderungen, wie der Klimakrise, dem Mobilitätswandel und der Überalterung der Gesellschaft in westlichen Ländern, für eine nachhaltige Weiterentwicklung unserer Industriegesellschaft von zentraler Bedeutung. Der Einfluss eines Industriebetriebs auf die Umwelt und die Gesellschaft hängt dabei entscheidend von den eingesetzten Produktionsmitteln, den angewandten Produktionsverfahren und der eingeführten Produktionsorganisation ab. Erst das optimale Zusammenspiel von Mensch, Organisation und Technik erlaubt es, alle Potenziale für den Unternehmenserfolg auszuschöpfen. Dabei muss größtes Augenmerk darauf gelegt werden, möglichst ressourcenschonend, effizient und resilient zu werden, um flexibel im volatilen Produktionsumfeld zu agieren.

Um in dem Spannungsfeld Nachhaltigkeit, Komplexität, Kosten, Zeit und Qualität bestehen zu können, müssen Produktionsstrukturen ständig neu überdacht und weiterentwickelt werden. Dabei ist es notwendig, die Komplexität von Produkten, Produktionsabläufen und -systemen einerseits zu verringern und andererseits besser zu beherrschen.

Ziel der Forschungsarbeiten des *iwb* ist die ständige Verbesserung von Produktentwicklungs- und Planungssystemen, von Herstellverfahren sowie von Produktionsanlagen. Betriebsorganisation, Produktions- und Arbeitsstrukturen sowie Systeme zur Auftragsabwicklung werden unter besonderer Berücksichtigung der Anforderungen des Personals sowie von Nachhaltigkeitsaspekten entwickelt. Die dabei eingesetzten rechnergestützten und Künstliche-Intelligenz-basierten Methoden und die notwendige Steigerung des Automatisierungsgrades dürfen jedoch nicht zu einer Verfestigung arbeitsteiliger Strukturen führen. Fragen der optimalen Einbindung ökologischer und sozialer Aspekte in alle Planungs- und Entwicklungsprozesse spielen deshalb eine sehr wichtige Rolle.

Die im Rahmen dieser Buchreihe erscheinenden Bände stammen thematisch aus den Forschungsbereichen des *iwb*. Diese reichen von der Entwicklung von Produktionssystemen über deren Planung bis hin zu den eingesetzten Technologien in den Bereichen Fertigung und Montage. Die Steuerung und der Betrieb von Produktionssystemen, die Qualitätssicherung, die Verfügbarkeit und die Autonomie sind Querschnittsthemen hierfür. In den *iwb*-Forschungsberichten

werden neue Ergebnisse und Erkenntnisse aus der praxisnahen Forschung des Institutes veröffentlicht. Diese Buchreihe soll dazu beitragen, den Wissenstransfer zwischen dem Hochschulbereich und den Anwendenden zu verbessern.

Rüdiger Daub

Gunther Reinhart

Michael Zäh

Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter und Abteilungsleiter am Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften (*iwb*) der Technischen Universität München (TUM) entstanden. Einem Institut an dem ich größte Leistungsbereitschaft kombiniert mit Forschungsfreiheit erleben durfte.

Zuerst möchte ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Gunther Reinhart, meinem Doktorvater, für die Möglichkeit der Promotion und seiner hilfreichen Betreuung bedanken. Nicht nur wissenschaftlich sondern auch in den anderen Bereichen der Institutsfunktionen wurde mir von ihm außerordentliches Vertrauen entgegengebracht. Er gab mir dabei die richtigen Leitlinien, um meine Talente zu fördern und um an meinen Schwächen zu arbeiten. Die Zusammenarbeit mit ihm bildete wertvolle Erfahrungen im Hinblick auf erfolgreiches Management und Mitarbeiterführung.

Ich danke all meinen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen am Institut für die Unterstützung, die ich in der Zeit erfahren durfte. Besonders danke ich meiner Abteilung, der Batterieproduktion, mit der ich wachsen durfte und welche auch anstrengende Phasen mit mir durchgehalten hat. Die kritischen aber konstruktiven Diskussionen, die kreativen Ideen und die unermüdliche Leistungsbereitschaft dieser Top-Performer sind bemerkenswert. Auch meinen Kollegen und guten Freunden Jan-Bernd Habedank und Andreas Bachmann gilt großer Dank für das wertvolle Feedback und die Korrekturschleifen, die zu diesem Dokument geführt haben.

Zuletzt danke ich meiner Familie, welche mir früh den Wert von Bildung und Leistung vermittelt hat. Meine Eltern, meine Großeltern und mein Bruder haben mich immer unterstützt und waren auch in schwierigen Zeiten für mich da, wofür ich unglaublich dankbar bin.

Florian J. Günter

Labor omnia vincit
– Publius Vergilius Maro

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	ix
Verzeichnis der Formelzeichen	xi
1 Einleitung	1
1.1 Ausgangssituation	1
1.2 Zielsetzung	2
1.3 Forschungsmethodik, Lösungsweg und Struktur der Dissertation	3
2 Stand des Wissens	5
2.1 Grundlagen	5
2.1.1 Lithium-Ionen-Zellen	5
2.1.1.1 Funktionsweise, Eigenschaften und Kennwerte	5
2.1.1.2 Produktion großformatiger Lithium-Ionen-Zellen	11
2.1.1.3 Befüllen von Lithium-Ionen-Zellen mit Elektrolytflüssigkeit	14
2.1.2 Benetzung poröser Medien	17
2.1.2.1 Poröse Körper	17
2.1.2.2 Benetzung und Einführung in Kapillarströmungen	18
2.1.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	22
2.1.3.1 Definition Impedanz und Einführung in die Impedanzspektroskopie	22
2.1.3.2 Das TLM-basierte Ersatzschaltbild von LIZ	25
2.2 Stand der Forschung	29
2.2.1 Messverfahren zur Bestimmung der Benetzung in Lithium-Ionen-Zellen	29
2.2.2 Charakterisierung der Befüllprozessparameter	31
2.2.3 Modellierung des Befüllprozesses	33
2.2.4 Defizite für die Anwendung in der Serienproduktion	35
2.2.4.1 Messverfahren zur Bestimmung der Benetzung in Lithium-Ionen-Zellen	35
2.2.4.2 Charakterisierung der Befüllprozessparameter	37
2.2.4.3 Modellierung des Befüllprozesses	38

3	Kumulative Darstellung der hinterlegten Publikationen	39
3.1	Definition der Teilziele und Integration der Publikationen	39
3.2	Einführung in die elektrochemische Impedanzspektroskopie als Messmethode für den Benetzungsgrad von Lithium-Ionen-Zellen (P1)	42
3.3	Einfluss der Elektrolytmenge auf Lithium-Ionen-Zellen (P2) . . .	44
3.4	Einfluss des Zellformats auf die Elektrolytbefüllung von Lithium-Ionen-Zellen (P3)	46
3.5	Einfluss von Druck und Temperatur auf die Elektrolytbefüllung von Lithium-Ionen-Zellen: Modell und Methode (P4)	48
3.6	Das Impedanzverhalten von Lithium-Ionen-Zellen bei der Benetzung mit Elektrolytflüssigkeit (P5)	51
4	Diskussionsteil	
	mit Reflexion zur bestehenden Literatur	55
4.1	Fortschritt im Vergleich zum Stand der Forschung	55
4.1.1	Messverfahren zur Bestimmung der Benetzung in Lithium-Ionen-Zellen	55
4.1.2	Charakterisierung der Befüllprozessparameter	58
4.1.3	Modellierung des Befüllprozesses	60
4.2	Kritische Selbstreflektion und Gültigkeit der Erkenntnisse	62
4.2.1	Messverfahren zur Bestimmung der Benetzung in Lithium-Ionen-Zellen	62
4.2.2	Charakterisierung der Befüllprozessparameter	63
4.2.3	Modellierung des Befüllprozesses	64
5	Zusammenfassung und Ausblick	65
	Literaturverzeichnis	69
A	Liste der betreuten Studienarbeiten und Hilfskräfte	79
B	Veröffentlichungsliste des Autors	81

Abkürzungsverzeichnis

CC	<i>Constant Current</i>
CEI	<i>Cathode Electrolyte Interphase</i>
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
CO ₂	Kohlendioxid
CP	<i>Constant Power</i>
CPE	<i>Constant Phase Element</i>
CV	<i>Constant Voltage</i>
DRM	<i>Design Research Methodology</i>
EC	Ethylencarbonat
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMC	Kohlensäureethylmethylester
EoL	<i>End of Line</i>
ESV	Elektroden-Separator-Verbund
HEV	<i>Hybrid Electric Vehicle</i>
HFR	<i>High Frequency Resistance</i>
KAM	Kathodenaktivmaterial
LBM	Lattice-Boltzmann-Methode
LFP	$\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$
LIZ	Lithium-Ionen-Zelle
NCM	$\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-(y+z)})\text{O}_2$
NR	Neutronenradiographie
P	Publikation
PE	Polyethylen
PHEV	<i>Plug-in Hybrid Electric Vehicle</i>
PP	Polypropylen
RMS	<i>Root Mean Square</i>
SEI	<i>Solid Electrolyte Interphase</i>

SOC	<i>State of Charge</i>
TLM	<i>Transmission Line Model</i>
TZ	Teilziel
VC	Vinylencarbonat

Verzeichnis der Formelzeichen

Lateinische Buchstaben

Größe	Einheit	Bezeichnung
A	m^2	Fläche
C	F	elektrische Kapazität
C_N	Ah	Nennkapazität einer LIZ
C-Rate	h^{-1}	Ent-/Laderate einer LIZ
d	m	Dicke
E	V	elektrisches Potential
f	Hz	Frequenz
g	ms^{-2}	Erdbeschleunigung
i, I	A	elektrische Stromstärke
K	$F s^{\alpha-1}$	Warburg-Parameter
l	m	Länge
L	H	Induktivität
m	kg	Masse
n	—	Anzahl
p	Pa	Druck
P	W	elektrische Leistung
Q	C	elektrische Ladung
r	m	Radius
R	Ω	elektrischer Widerstand
SOC	—	relativer Ladungszustand einer LIZ
t	s	Zeit
u, U	V	elektrische Spannung
v	ms^{-1}	Filtergeschwindigkeit
V	m^3	Volumen
\dot{V}	$m^3 s^{-1}$	Volumenstrom
W	$F s^{\alpha-1}$	Warburg-Parameter
W_{el}	Wh	elektrische Arbeit
x	m	Stromfadenlänge bzw. Steighöhe
\dot{x}	ms^{-1}	Geschwindigkeit
\ddot{x}	ms^{-2}	Beschleunigung
\bar{x}	m	makroskopische Benetzung entlang x

\bar{y}	m	makroskopische Benetzung orthogonal zu \bar{x}
\bar{z}	m	makroskopische Benetzung orthogonal zu \bar{x} , \bar{y}
Z	Ω	Impedanz

Griechische Buchstaben

Größe	Einheit	Bezeichnung
α	—	Exponent des Konstantphasenelements
β	—	Sparrow-Eingangsfunktionskoeffizient
γ	°	Neigungswinkel
ϵ	—	Coulomb-Wirkungsgrad
ζ	S m^{-1}	Ionische Leitfähigkeit
η	Pa s	Dynamische Viskosität
θ	°	Kontaktwinkel
κ	m^2	Permeabilität
λ	—	Stange-Meniskusausbildungskoeffizient
μ	V	Überspannung
ν	—	Volumenfaktor
ξ	$\text{m s}^{-0,5}$	Penetrationskoeffizient
Ξ	$\text{m}^3 \text{s}^{-0,5}$	Penetrationsgeschwindigkeit
ρ	kg m^{-3}	Dichte
σ	N m^{-1}	Oberflächenspannung bzw. -energie
τ	—	Tortuosität
ϕ	°	Phasenwinkel
Φ	—	Porosität
ψ	—	Benetzungsgrad
ω	Hz	Kreisfrequenz

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Ausgangssituation

Die Vereinten Nationen haben sich 17 Ziele für nachhaltige Entwicklung gesetzt. Hierzu zählen bezahlbare und saubere Energie und weitere Maßnahmen zum Klimaschutz. Allerdings ist die Welt noch weit davon entfernt, diese Ziele zu erreichen. Auch die Erreichung der Ziele des Pariser Klimaabkommens, die globale Erwärmung auf 1,5 °C über dem vorindustriellen Niveau zu halten und bis zum Jahr 2050 weltweit den Kohlendioxid (CO₂)-Ausstoß auf netto Null Emissionen zu begrenzen, sind gefährdet. (UNITED NATIONS 2021)

Die Lithium-Ionen-Zelle (LIZ) wird als eine Technologie betrachtet, die maßgeblich zur Erreichung dieser Ziele beitragen kann. Für die Erfindung der LIZ und der damit verbundenen Grundlage für eine mobile Gesellschaft ohne fossile Brennstoffe haben Stanley Whittingham, John Goodenough und Akira Yoshino 2019 den Nobelpreis erhalten (*Press release: The Nobel Prize in Chemistry 2019: They created a rechargeable world* 2019). Die Nachfrage der von Sony 1991 kommerzialisierten Technologie ist anfangs vor allem durch die Verwendung in portablen Geräten der Unterhaltungselektronik stetig gestiegen (YOSHINO 2012). Inzwischen ist die LIZ sogar der Befähiger für die Elektromobilität. Die Reduzierung der Kosten zur wirtschaftlichen Herstellung bei höchsten Qualitätsstandards ist hierbei eine Herausforderung für die Serienproduktion großformatiger Zellen. Diese Herausforderung wird im Rahmen diverser akademischer und industrieller Anstrengungen adressiert (KWADE et al. 2018). Hierzu gehört auch die Optimierung der Befüllung großformatiger LIZ mit Elektrolytflüssigkeit, welche als einer der Kostentreiber in der Prozesskette der Produktion identifiziert wurde. Die Benetzung der porösen Elektroden und des porösen Separators mit der Elektrolytflüssigkeit ist aufgrund großer Weglängen und schlechter Zugänglichkeit in der Zelle zeitintensiv. Sie ermöglicht aber erst den Ladungsaustausch zwischen den Elektroden und muss deswegen abgewartet werden, bis die Zellen in der Produktion weiterverarbeitet werden können (WOOD et al. 2015). KNOCHE (2018) hat sich deswegen als erstes mit dem Prozess wissenschaftlich auseinandergesetzt und dabei sowohl eine Visualisierungsmethode als auch ein Ursache-Wirkungs-Modell entwickelt. Trotz dieser Fortschritte feh-

len weiterhin industriell nutzbare Messmöglichkeiten und Daten, um zu verstehen, warum und in welchem Ausmaß Wechselwirkungen zwischen Prozess und Produkt während der Elektrolytbefüllung stattfinden.

1.2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist es anknüpfend an bestehende Erkenntnisse, industrielle Anwender zu befähigen, den Befüllprozess großformatiger LIZ in Bezug auf Zeit, Kosten und Produktqualität zu verbessern.

Hierfür wird die Entwicklung eines industriell anwendbaren Messverfahrens zur Bestimmung der Benetzung von LIZ adressiert. Auch wird die experimentelle Charakterisierung der Wechselwirkungen zwischen Prozess und Produkt angestrebt. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen in die Entwicklung physikalischer Modelle, um Verständnis für den Prozess und seine Einflussgrößen zu schaffen, fließen.

Es ergibt sich im Detail die Untergliederung der Zielsetzung in Teilziele (TZs):

- TZ1 Verifikation des elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)-basierten Messverfahrens und quantitative Validierung zur Absicherung der Reproduzierbarkeit
- TZ2 Übertragung von Befüllprozess und Messverfahren auf großformatige Zellen
- TZ3 Charakterisierung des Einflusses der Prozessparameter Druckverlauf, Temperatur und Dosiermenge auf die Benetzung und die Produkteigenschaften
- TZ4 Modellierung der Benetzung in Abhängigkeit der Prozessparameter sowie der Impedanz von LIZ während der Benetzung

1.3 Forschungsmethodik, Lösungsweg und Struktur der Dissertation

Das Forschungsvorgehen der Dissertation, abgebildet in Abbildung 1.1, wurde von der *Design Research Methodology* (DRM)¹ nach BLESSING und CHAKRABARTI (2009) abgeleitet. Diese beschreibt ein Rahmenwerk an Methoden für die erkenntnisorientierte Forschung in komplexen Sachverhalten und ist gut übertragbar auf die Gestaltung von Arbeiten in den Produktionswissenschaften. Da Vorarbeiten (im Bereich der Elektrolytbefüllung) bereits existieren, der Kenntnisstand über die bestehende Situation aber noch gering ist, umfasst die Forschungsaufgabe sowohl die Entwicklung eines tieferen Verständnisses als auch, darauf aufbauend, die Entwicklung von Unterstützung (im Sinne des Messverfahrens und des Modells). Als Leitbild wurde deswegen der in vier Phasen unterteilte Forschungstyp 5 gewählt:

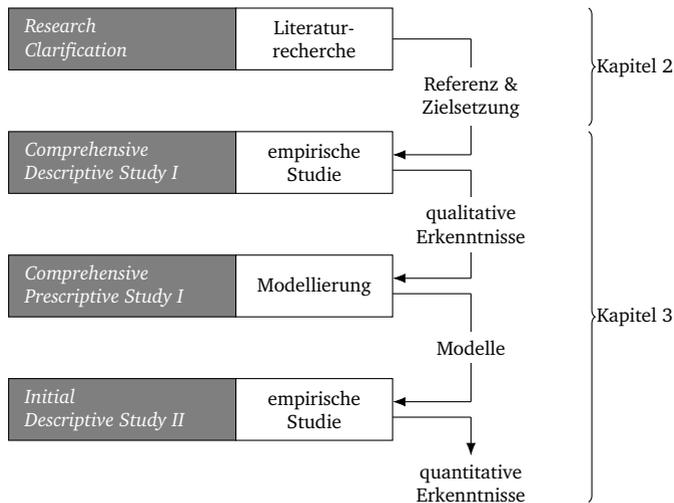


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Forschungsvorgehens in Anlehnung an BLESSING und CHAKRABARTI (2009) mit Bezug zur Gliederung dieser Arbeit

¹Zur detaillierten Auseinandersetzung mit der DRM sowie deren Begrifflichkeiten wird auf BLESSING und CHAKRABARTI (2009) verwiesen.

Die erste Phase (*Research Clarification*¹) führte basierend auf einer Literaturrecherche zur Identifikation des Stands des Wissens in Kapitel 2. Dieser umfasst sowohl die Grundlagen der LIZ, der Benetzung poröser Medien und der EIS als auch den Stand der Forschung der Messverfahren zur Bestimmung der Benetzung in LIZ, der Untersuchungen des Einflusses der Parameter des Befüllprozesses und der Modellierung des Befüllprozesses. Der Stand der Forschung gibt die Referenz für die Dissertation wieder und endet in Abschnitt 2.2.4 in den Defiziten, aus denen sich die Zielsetzung dieser Arbeit ableitet. Die Zielsetzung wird in Abschnitt 3.1 in vier Teilziele unterteilt.

In der zweiten Phase des Forschungsvorgehens (*Comprehensive Descriptive Study I*¹) wurden mithilfe empirischer Studien qualitative Erkenntnisse über das Messprinzip und den Einfluss der Zelleigenschaften auf die Benetzung gewonnen. Diese Erkenntnisse wurden in der dritten Phase (*Comprehensive Prescriptive Study I*¹) zur Modellierung der Benetzung in Abhängigkeit der Prozessparameter und zur Modellierung der Zelle in Abhängigkeit der Benetzung genutzt. Die vierte Phase (*Initial Descriptive Study II*¹) bestand aus einer weiteren empirischen Studie zur Ermittlung quantitativer Erkenntnisse sowie der Evaluierung der Modelle und des Messverfahrens.

Da es sich um eine kumulative Dissertation handelt, werden die Phasen zwei bis vier durch die in Kapitel 3 hinterlegten Publikationen adressiert.

In Kapitel 4 werden die Erkenntnisse der hinterlegten Publikationen mit Bezug zur Literatur diskutiert. Kapitel 5 fasst die Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf die weitere Forschung.

Kapitel 2

Stand des Wissens

2.1 Grundlagen

Die Grundlagen dieser Arbeit führen in die LIZ als Produkt ein, geben einen Überblick über die Fertigungsverfahren zur Herstellung großformatiger LIZ² und stellen den Befüllprozess als Teil der Prozesskette vertieft dar. Hierauf aufbauend folgt die Theorie zur Benetzung von und zur Strömung in porösen Körpern, um die physikalischen Zusammenhänge des Befüllprozesses zu verstehen. Die Grundlagen werden mit der EIS abgeschlossen, die als Charakterisierungsmethode auch die Bestimmung des Benetzungszustandes von LIZ ermöglichen kann.

2.1.1 Lithium-Ionen-Zellen

2.1.1.1 Funktionsweise, Eigenschaften und Kennwerte

Die LIZ ist ein Energiespeicher, der zugeführte elektrische Energie als chemische Energie speichert und bei Bedarf als elektrische Energie abgeben kann. Sie wird deswegen nach *DIN 40729-1* (1985) den Akkumulatoren zugeordnet.

Abbildung 2.1 zeigt die Funktionsweise und den Aufbau des kleinsten Elements einer LIZ im Entladevorgang. Das galvanische Sekundärelement besteht aus zwei Elektroden, einem Separator sowie der Elektrolytflüssigkeit.

Die negative Elektrode, die Anode, besteht aus einer Kupferfolie, beschichtet mit Aktivmaterial (hier: Graphit), Leitadditiven und Binder (letztere nicht abgebildet). Graphit ist aufgrund der langen Lebensdauer, der hohen Sicherheit

²Die Definition groß- bzw. kleinformatiger LIZ variiert von Quelle zu Quelle und ist von den geometrischen als auch von den elektrischen Eigenschaften abhängig. Um beide Eigenschaften zu berücksichtigen und die Skalierbarkeit der Erkenntnisse sicherzustellen, wird in dieser Dissertation die Nennkapazität der Zelle (siehe Unterabschnitt 2.1.1) in Kombination mit der Elektrodenanzahl als Kriterium gewählt. Folglich werden nur mehrlagige LIZ mit einer Nennkapazität $\geq 3\text{Ah}$ in dieser Arbeit als großformatig definiert.

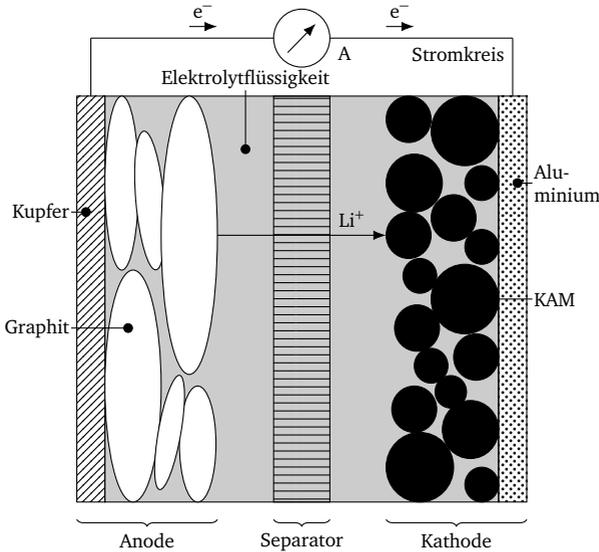


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines galvanischen Elements einer LIZ während des Entladevorgangs in Anlehnung an LEUTHNER (2018, S. 15)

und des geringen Preises das verbreitetste Aktivmaterial für die Anode. Die Verwendung von Silizium und Lithium-Metall verspricht jedoch zukünftig Vorteile für die spezifische Energie, sollten die Herausforderungen hinsichtlich Lebensdauer und Sicherheit gelöst werden (WURM et al. 2018). Die Leitadditive in der Elektrode sollen die elektrische Leitfähigkeit und der Binder sowohl die Adhäsion als auch die Kohäsion der Schicht verbessern (WOEHRLE 2018).

Der Separator, eine mikroporöse Membran, trennt die Anode von der Kathode räumlich und elektrisch, um Kurzschlüsse zu vermeiden. In kommerziellen Zellen werden hierfür Polymere wie Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) genutzt, da diese chemisch stabil und günstig sind (VUORILEHTO 2018).

Die positive Elektrode, die Kathode, besitzt eine Metallsubstratfolie aus Aluminium. Auch sie ist beschichtet mit einem Kathodenaktivmaterial (KAM), Leitadditiven und Bindern (letztere nicht abgebildet). Als KAM werden hauptsächlich Lithium-Metall-Phosphate, e. g. $Li_{1-x}FePO_4$ (LFP), und -Oxide, wie beispielsweise $Li_{1-x}(Ni_yCo_zMn_{1-(y+z)})O_2$ (NCM)³, eingesetzt. Die Wahl des KAM hängt dabei u. a. von Kosten, Lebensdauer, Sicherheit und dem elektrochemischen Verhalten ab (GRAF 2018).

Die Beschichtung der Elektroden sowie der Separator sind porös und mit Elektrolytflüssigkeit, die die ionische Leitfähigkeit in der Zelle ermöglicht, durchtränkt. Als Elektrolyt wird hauptsächlich ein Gemisch organischer Lösemittel mit

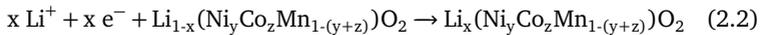
³ x , y und z sind hier stöchiometrische Faktoren. x ist abhängig vom Ladungszustand. Es gilt für z und y : $y+z < 1$.

einem Leitsalz verwendet. In kommerziellen Zellen werden vor allem Ether und Ester wie beispielsweise Ethylencarbonat (EC) und Kohlensäureethylmethylester (EMC) als Lösemittel kombiniert mit LiPF₆ als Leitsalz eingesetzt. (HARTNIG und SCHMIDT 2018)

Beim Entladevorgang, wie in Abbildung 2.1 skizziert, wird Graphit als negative Elektrode oxidiert und Lithium-Ionen (Li⁺) werden ausgelagert (YAZAMI und TOUZAIN 1983). Die Ionen gehen in den Elektrolyt in Lösung und werden durch den Separator zum KAM transportiert. Beim Durchtritt der *Cathode Electrolyte Interphase* (CEI) wird die Solvathülle aus Elektrolyt-Lösemittel abgestreift und die Ionen werden in der Kristallstruktur des KAM eingelagert bzw. interkaliert. Das KAM wird als positive Elektrode reduziert (MIZUSHIMA et al. 1980). Über einen externen Stromkreis, angeschlossen an den Metallsubstratfolien der Elektroden, fließen zum Ladungsausgleich Elektronen (e⁻) von der Anode zur Kathode. Beim Entladen ergibt sich für die Oxidation

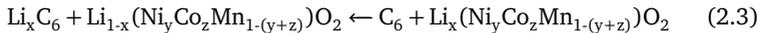


an der Anode und für die Reduktion



an der Kathode (KURZWEIL 2015b, S. 158).

Im Gegensatz zu primären Batterien nach *DIN EN ISO 16773-1* (2016) kann diese Redoxreaktion beim Ladevorgang umgekehrt werden:



Im Ladevorgang fließen Elektronen folglich über den äußeren Stromkreis vom Aluminium zum Kupfer. Lithium-Ionen werden aus dem KAM deinterkaliert, gehen in Lösung und werden durch den Separator zum Graphit transportiert. Hier wird die Solvathülle an der *Solid Electrolyte Interphase* (SEI), einer Passivierungsschicht auf dem Anodenaktivmaterial (PELED 1979), abgestreift und Lithium-Ionen werden in das Graphit reinterkaliert.

Somit stimmt die Bezeichnung von Anode und Kathode physikalisch nur für den Entladevorgang. Nach *DIN 40729-1* (1985) werden die Bezeichnungen der positiven bzw. negativen Elektrode ungeachtet des Betriebszustands der Zelle entsprechend des Entladevorgangs definiert. In dieser Arbeit werden zugunsten der Eindeutigkeit analog zur Norm die Begriffe der Anode und der Kathode entsprechend des Entladevorgangs definiert und unabhängig vom Betriebszustand weiterverwendet.

Die Anzahl an Elektronen (oder Lithium-Ionen) $n_{A \rightarrow K}$, die von der Anode in die Kathode transferiert wurden, bestimmen die aus der Zelle entnommene elektrische Ladungsmenge

$$Q_{\text{Entladen}} = n_{A \rightarrow K} \cdot e \quad (2.4)$$

mit der Elementarladung e von $1,602 \cdot 10^{-19}$ C (HERING et al. 2018, S. 1). Bei einer vollständigen Entladung kann über das Verhältnis von entnommener Ladungsmenge zur vorherig eingebrachten Elektrizitätsmenge Q_{Laden} der Coulomb-Wirkungsgrad des Speichers bzw. einer Zelle

$$\epsilon_C = \frac{Q_{\text{Entladen}}}{Q_{\text{Laden}}} \quad (2.5)$$

berechnet werden (KURZWEIL 2015a, S. 29). ϵ_C ist ein Maß dafür, wie reversibel die Energiespeicherung in der Zelle funktioniert.

Die Änderung der Ladungsmenge in Abhängigkeit der Zeit t entspricht der elektrischen Stromstärke

$$i(t) = \frac{dQ}{dt} \quad (2.6)$$

des Stroms, der in die Zelle eingebracht bzw. aus der Zelle entnommen wird (HERING et al. 2018, S. 3). Je größer der elektrische Strom im Vergleich zur Speicherkapazität der Zelle wird, desto schneller wird der Ent-/Ladevorgang. Die Ent-/Ladegeschwindigkeit bei einem konstanten Strom I wird durch die Kennzahl der

$$\text{C-Rate} = \frac{I}{C_N} \quad (2.7)$$

beschrieben (KURZWEIL 2015b, S. 187). Die Nennkapazität C_N ist hierbei die maximale elektrische Entladungsmenge der LIZ unter Nennbedingungen⁴ nach DIN 40729-1 (1985). Gemeinsam mit der entnehmbaren Ladung der Zelle Q_Z kann der Ladungszustand über den *State of Charge* (SOC) angegeben werden:

$$\text{SOC} = \frac{Q_Z}{C_N} \quad (2.8)$$

Fließt kein Strom, ergibt sich zwischen den Elektroden die Leerlaufspannung U_0 aus der Differenz des Potentials der Anode $E_{A,0}$ gegenüber Li/Li^+ und des Potentials der Kathode $E_{K,0}$ gegenüber Li/Li^+ im thermodynamischen Gleichgewicht:

$$U_0 = \Delta E_0 = E_{K,0} - E_{A,0} \quad (2.9)$$

An der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt bildet sich eine elektrische Doppelschichtkapazität durch die Anordnung von Ladungen, welche durch das Helmholtz-Modell beschrieben wird. Eine Ladungsschicht befindet sich an der Oberfläche innerhalb der Elektrode und die andere Schicht im Elektrolyten gelöst (gegenüber der Elektrode). Die beiden geladenen Schichten verhalten sich wie ein physikalischer Kondensator mit Ladungen, die durch Abstände in der Größenordnung von Molekülabmessungen getrennt sind. Je nach Oberflächenladung der Elektrodenmaterialien sammeln sich positive oder negative

⁴Die Nennbedingungen werden vom Hersteller angegeben und sind u. a. Entladestrom, Entladeschlussspannung, Temperatur, etc.

Ionen im Elektrolyten an der Grenzfläche. Folglich sind die Ladungen auf jeder Seite der Elektrodenoberfläche konzentriert. (WINTER und BRODD 2004) Räumlich halten die Elektroden und die Elektrolytflüssigkeit zwischen den Elektroden dadurch unterschiedliche Potentiale (KURZWEIL 2015a, S. 36).

Weil die Potentiale der Elektroden gegenüber Lithium direkt von der Lithiumkonzentration in den Elektroden abhängt (KURZWEIL 2015b, S. 158), sinkt die Zellspannung mit abnehmendem und steigt mit zunehmendem *SOC*. Die Zellspannung wird vom Hersteller mit der unteren bzw. oberen Ladeschlussspannung begrenzt. Es soll weder der Elektrolyt, welcher nur in einem bestimmten Spannungsfenster elektrochemisch stabil ist (XU 2014), noch das Aktivmaterial beschädigt werden. Auch soll die metallische Abscheidung von Lithium auf der Graphitoberfläche (auch Lithium-Plating genannt) verhindert werden (KURZWEIL 2015b, S. 227 – S. 228).

Bei einem fließendem Strom I entspricht die Zellspannung nicht mehr der Leerlaufspannung. Der Unterschied der Leerlaufspannung aus dem thermodynamischen Gleichgewicht zur Arbeitsspannung besteht aus den ohmschen Verlusten, die aus Elektrolytwiderstand, elektrischen Materialwiderständen und Kontaktwiderständen resultieren, sowie aus Überspannungen $\mu_p(I)$ an den Elektroden. Beim Entladen folgt für die Zellspannung

$$U = \Delta E(I) - R_{\Omega} \cdot I = \underbrace{(E_{K,0} - \mu_{p,K}(I))}_{E_K} - \underbrace{(E_{A,0} + \mu_{p,A}(I))}_{E_A} - R_{\Omega} \cdot I \quad (2.10)$$

mit der Potentialdifferenz $\Delta E(I)$ der Elektroden und R_{Ω} für die zusammengefassten ohmschen Widerstände (KURZWEIL 2015a, S. 42 – S. 43). Die Überspannungen treten aufgrund von Polarisierungseffekten auf. Diese entstehen durch kinetische Hemmnisse bei der Ladungsdurchtrittsreaktion des Lithium-Ions an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt. Hinzu kommt ein begrenzter Stofftransport, z. B. durch begrenzte Diffusion von Lithium-Ionen zur und von der Elektrodenoberfläche. Der Stofftransport ist zur Ersetzung des umgesetzten Materials und damit zur Aufrechterhaltung der Reaktion notwendig (WINTER und BRODD 2004). Ist der Stofftransport niedriger als die Stoffumwandlung an den Elektroden, stellt sich ein Diffusionsgrenzstrom ein. Wird der Strom in diesem Zustand erhöht, wachsen die Überspannungen und die Potentialdifferenz $\Delta E(I)$ der Elektroden sinkt, ohne dass ein erhöhter Ladungsaustausch stattfindet (KURZWEIL 2015b, S. 44). Die Zellspannung läuft in die Ent- bzw. Ladeschlussspannung, obwohl der *SOC* noch nicht 0 bzw. 100 % erreicht hat.

Fällt hingegen beim Laden⁵ das Anodenpotential aufgrund von Überspannungen unter 0 V gegenüber Li/Li^+ , lagert sich das Lithium metallisch auf der Graphitoberfläche ab. Es kommt zum Lithium-Plating, welches durch ein Durchstoßen des Separators zum Kurzschluss führen kann. Die C-Rate ist folglich nicht beliebig hoch wählbar. (LIU et al. 2016)

Die elektrische Arbeit ergibt sich aus der Integration der elektrischen Leistung

$$W_{\text{el}} = \int P(t) dt = \int u(t) \cdot i(t) dt \quad (2.11)$$

⁵Für den Ladevorgang müssen die Vorzeichen in Gleichung 2.10 umgedreht werden.

und gibt die speicherbare bzw. nutzbare Energie der Zelle wieder (BAEHR und KABELAC 2012, S. 65 – S. 66). Die Leistungs- bzw. Energiedichte einer LIZ ergibt sich bezogen auf das Zellvolumen. Bezogen auf die Masse wird die spezifische Leistung bzw. die spezifische Energie der Zelle berechnet. Vor allem für mobile Anwendungen sind diese Kennzahlen von Interesse (GRÖGER et al. 2015).

Um die Leistungs- oder Energiedichte zu steigern, kann die Leistung bzw. Energie erhöht werden oder die Masse bzw. das Volumen verringert werden. Eine Erhöhung der Spannung ist nur über neue KAM möglich, scheitert aber an fehlenden Elektrolyten, welche bei den geforderten Spannungen stabil sind (ANDRE et al. 2015). Um eine Erhöhung des Stroms zu ermöglichen, ohne große Überspannungen zu realisieren, muss der Stofftransport zur gesamten Aktivmaterialoberfläche an den Elektroden verbessert werden. Die durchschnittliche Weglänge für Lithium-Ionen von der Elektrodenfläche bis zur Oberfläche des Aktivmaterials l_{ion} hängt von der Elektrodenschichtdicke d_{El} und der Elektrolytgefüllten Poren ab:

$$l_{\text{ion}} = \tau d_{\text{El}} \quad (2.12)$$

Die Tortuosität τ ist hierbei ein Maß für die Gewundenheit der Poren und abhängig von der Form und Größenverteilung der Aktivmaterialteilchen sowie von der Binderverteilung (LANDESFEIND et al. 2016; MORASCH et al. 2018). Der Weg des Ions l_{ion} kann entweder durch geringe Schichtdicken oder durch künstlich eingebrachte Strukturen verringert werden (KRAFT et al. 2020).

Zur Steigerung der Ladungsmenge, muss die Menge an Aktivmaterial erhöht werden. Hierfür bestehen kommerzielle LIZ nicht nur aus einem galvanischen Sekundärelement sondern aus einer Parallelschaltung mehrerer möglichst großflächiger Elemente. (KURFER et al. 2012) Eine Verminderung von Volumen und Masse wird durch die Reduzierung passiver Zellbestandteile angestrebt. Deswegen werden Stromableiter zweiseitig beschichtet. Für hohe Energiedichten können niedrige Porositäten und hohe Schichtdicken angestrebt werden (ANDRE et al. 2015).

Die Wahl der Schichtdicke stellt somit einen Zielkonflikt zwischen Hochleistungs- und Hochenergiezellen dar. Besonders in automotiven Anwendungen werden hohe Anforderungen an LIZ gestellt, um geringe Ladezeiten und hohe Reichweiten zu realisieren. (GRÖGER et al. 2015) Da die Energiedichte und spezifische Energie vom Aktivmaterial über Elektrode, Zelle, Modul, Pack bis zum Gesamtpeicher immer weiter abnehmen (ANDRE et al. 2015), geht der Trend zu immer größeren Zellformaten, um möglichst viel Passivmaterial einzusparen (TESLA 2020).

Neben der Applikation werden LIZ durch die Art des Gehäuses bzw. der Verpackung, die das elektrochemische System gegen die Umwelt abschließt, kategorisiert. Es wird zwischen Knopf-, Rund-, Pouch-Zellen und prismatischen Hardcase-Zellen unterschieden (WOEHRLE 2018). Nach der Definition dieser

Arbeit⁶ fassen die letzten drei Zellformate die Gruppe großformatiger LIZ zusammen (KURFER et al. 2012), auf die der Fokus gelegt wird.

Bis jetzt hat sich auf dem Markt kein einheitliches Format für großformatige Zellen durchgesetzt. Selbst in der Applikation der Elektromobilität sind unterschiedlichste Formate mit verschiedensten Kapazitäten vertreten, obwohl es laut *DIN 91252* (2016) genormte prismatische Zellformate für elektrische Straßenfahrzeuge gibt.

2.1.1.2 Produktion großformatiger Lithium-Ionen-Zellen

Abbildung 2.2 zeigt schematisch die Prozesskette zur Herstellung großformatiger LIZ. Die einzelnen Prozesse beeinflussen nicht nur die Eigenschaften der Zwischenprodukte und somit auch des Endproduktes, sondern auch die nachfolgenden Prozesse stark. Es ergibt sich eine komplex verknüpfte Prozesskette mit einer hohen Anzahl an Ursache-Wirkungs-Ketten (GÜNTHER et al. 2016).

Die Elektrodenfertigung beginnt mit dem Mischen von Aktivmaterial, Binder, Additiven und Lösemittel zu einer möglichst homogenen Dispersion ohne Agglomerationen und mit geringem Lösemittelanteil. Diese wird als Anoden- bzw. Kathodenslurry bezeichnet (HAWLEY und LI 2019). Der Fertigungsschritt bestimmt durch die Wahl der Aktivmaterialien sowohl das maximale Spannungsfenster des elektrochemischen Systems als auch die theoretisch maximale Kapazität bezogen auf die Aktivmaterialmenge.

Die Slurry kann beim Beschichten auf die Metallsubstratfolie entweder mittels eines Rakels kontinuierlich oder mit einer Schlitzdüse (auch) intermittierend von beiden Seiten aufgebracht werden (KWADE et al. 2018). Die Auftragsdicke des Aktivmaterialanteils definiert die Flächenkapazität der Elektrode, auch Loading genannt.

Im Anschluss wird die Elektrode getrocknet, sodass das Lösemittel aus der Slurry verdampft. Hierbei bleiben Poren in der Beschichtung zurück. Die Trocknungsgeschwindigkeit und das Temperaturprofil beeinflussen Porenstruktur und Binderverteilung in der Elektrode, welche direkten Einfluss auf die elektrochemische Performance der Elektrode haben (MORASCH et al. 2018).

Je nach Elektrodenbreite und Zielformat wird im Slitting⁷ das Elektrodenband ein- bis mehrfach auf die gewünschte Rollenbreite längs zerteilt (HAWLEY und LI 2019).

Die Einstellung der endgültigen Elektrodendicke und Porosität erfolgt durch das Kalandrieren im Anschluss. Dieser beheizte Walzprozess verdichtet die Elektrode und verbessert somit Energiedichte als auch den elektrischen Kontakt. Das Kalandrieren schließt die Elektrodenfertigung ab (REINHART et al. 2013).

⁶Mehrlagige LIZ, also Zellen mit mindestens 2 Anoden, mit einer Nennkapazität $\geq 3\text{Ah}$ werden als großformatig definiert.

⁷Je nach Durchsatz der Produktion und Zielformat, wird Slitting und Konfektionieren (siehe S.13) nach dem Kalandrieren zusammengefasst. Hier werden aus Vollständigkeitsgründen beide Prozesse aufgeführt.

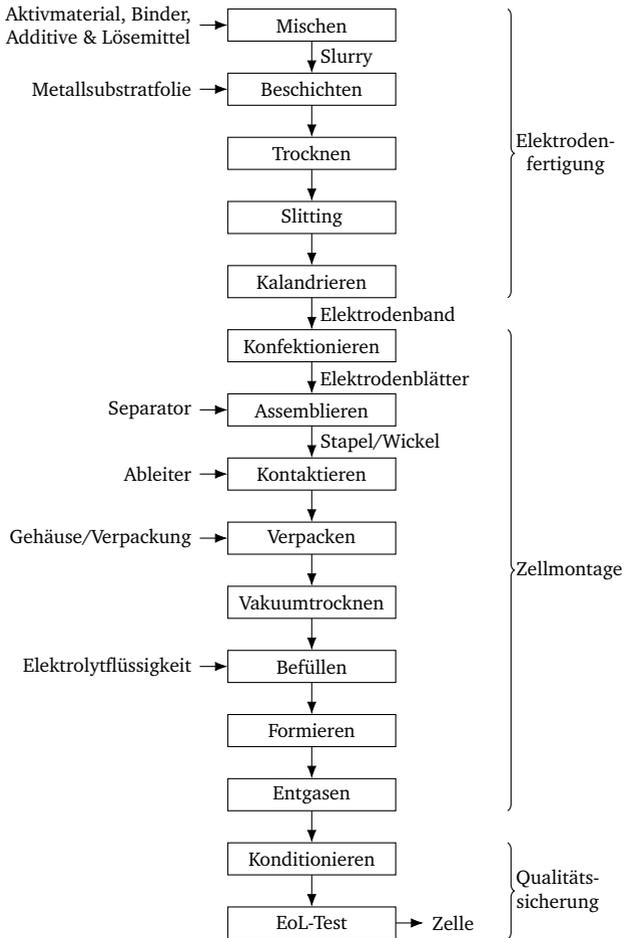


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Prozesskette zur Herstellung von LIZ in Anlehnung an REINHART et al. (2013) und GÜNTHER et al. (2016)

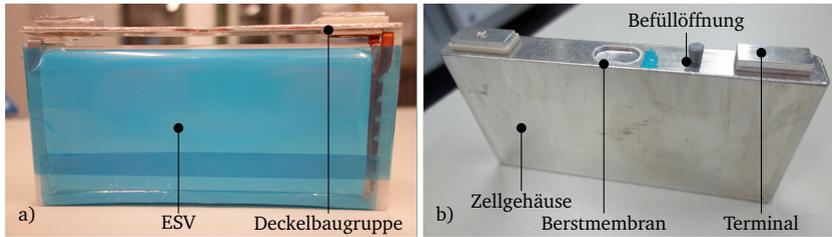


Abbildung 2.3: a) Flachgewickelter Elektroden-Separator-Verbund (ESV) verschweißt mit der Deckelbaugruppe bestehend aus Ableitern, externe Polkontakte sowie Deckel (mit Befüllöffnung und Berstmembran), b) *Plug-in Hybrid Electric Vehicle* (PHEV)-1-Zelle

Bis auf das Mischen sind alle Schritte der Elektrodenfertigung als Rolle-zu-Rolle-Prozesse implementiert.

Die Zellmontage beginnt mit dem Konfektionieren. Die Elektroden werden hierbei auf die jeweiligen Abmessungen des Elektrodenblattes zugeschnitten. Entweder werden die Elektrodenbänder mechanisch gestanzt oder mit einem Laser geschnitten (REINHART et al. 2013).

Es folgt die Assemblierung von Anoden, Kathoden und Separatoren zu einem Elektroden-Separator-Verbund (ESV), sodass Anoden und Kathoden alternierend angeordnet und jeweils von einem Separator getrennt werden. Das Assemblieren kann entweder durch Wickeln, Einzelblattstapeln oder Z-Falten dargestellt werden. Eine hohe Positioniergenauigkeit ist hierbei von essentieller Bedeutung, um Kurzschlüsse zu vermeiden (KWADE et al. 2018). Für Rundzellen werden Elektrodenbänder gewickelt. Für Pouch-Zellen muss der Verbund gestapelt werden. In prismatische Hardcase-Zellen können sowohl Flachwickel als auch Einzelblattstapel oder Z-gefaltete Stapel eingesetzt werden.

Anschließend wird der ESV an die Ableiter kontaktiert und verpackt (KWADE et al. 2018). Bei Pouch-Zellen wird der ESV hierfür in eine Aluminiumverbundfolie eingelegt und diese dreiseitig impuls-gesiegelt. Bei prismatischen Hardcase-Zellen sind die Ableiter an der Deckelbaugruppe (siehe Abbildung 2.3), welche mit dem ESV in das Gehäuse eingesetzt wird, fixiert. Das Gehäuse, ein Aluminiumbehälter, wird mit der Deckelbaugruppe verschweißt. Im Anschluss werden die Zellen im Vakuumofen getrocknet und mit Elektrolytflüssigkeit befüllt⁸. Pouch-Zellen werden bereits kurz nach der Dosierung versiegelt, wohingegen Hardcase-Zellen nach abgeschlossener Benetzung offen formiert werden.

Die Zellen werden zur Formierung bei definierter Temperatur und Druck unter beispielsweise konstantem Strom⁹, konstanter Spannung¹⁰, konstanter Leistung¹¹ oder einer Kombination dieser Modi ge- und entladen (HEIMES et al.

⁸Auf den Befüllprozess wird im folgenden Unterabschnitt detailliert eingegangen.

⁹Constant Current (CC)

¹⁰Constant Voltage (CV)

¹¹Constant Power (CP)

2020; KEIL und JOSSEN 2016). Während dieser ersten Lade- und Entlade-Zyklen der Zelle bildet sich die SEI und die CEI durch die Reaktion von Elektrolytbestandteilen und Verunreinigungen an den Elektrodenoberflächen (PELED 1979). Die SEI bestimmt die Qualität der Zelle maßgeblich, da sie die Oberflächen des aktiven Materials auf der Anode bedeckt und den Elektrolyten vor Zersetzung schützt. Diese Eigenschaft ermöglicht ein reversibles Laden und Entladen. (AN et al. 2016) Eine inhomogene SEI kann zu unzureichender Zellqualität führen: Stellen mit höherem Widerstand oder geringerer Leitfähigkeit begünstigen Lithium-Plating (YANG et al. 2017). Des Weiteren können mechanische Spannungen aufgrund einer schlecht ausgebildeten Passivierungsschicht in Rissbildungen dieser während des Zyklisierens resultieren (WANG et al. 2018). Die SEI wird dann nachformiert und verbraucht u. a. Lithium-Ionen, was zu irreversiblen Kapazitätsverlusten der Zelle führt (AN et al. 2016). Zusätzlich zum Verlust an Ionen wird auch Elektrolyt verbraucht. Das kann bei übermäßiger Rissbildung zum Trockenfallen der Zelle über die Lebensdauer führen.

Nach dem Formieren werden die Zellen im Unterdruck entgast, um gasförmige Reaktionsprodukte, die bei der SEI-Bildung entstanden sind, aus der Zelle zu entfernen (IMHOF und NOVÁK 1998, 1999; LANZ et al. 2001). Pouch-Zellen verfügen hierfür über eine Gastasche, die abgetrennt wird, sodass die Zellen erneut versiegelt werden müssen. Prismatische Hardcase-Zellen werden mittels Blindniet verschlossen.

Beim Konditionieren werden die Zellen bei definierten SOC und Temperaturen für einen bestimmten Zeitraum gelagert, bis sie beim *End of Line* (EoL)-Test auf festgelegte Qualitätskriterien abschließend geprüft werden (RUBIO LOPEZ et al. 2020).

2.1.1.3 Befüllen von Lithium-Ionen-Zellen mit Elektrolytflüssigkeit

Die Elektrolytflüssigkeit ermöglicht den ionischen Austausch zwischen den Elektroden, die durch den Separator getrennt sind. Hierfür müssen sowohl der Separator als auch das Aktivmaterial der Elektroden mit Elektrolytflüssigkeit benetzt sein. Um alle Partikel ionisch anzubinden und die Leitfähigkeit über eine große Grenzfläche zu erhöhen, muss eine komplette Tränkung durch die Füllung aller Poren mit Elektrolytflüssigkeit realisiert werden. Der produktionstechnische Prozess zur Umsetzung dieser Produkthanforderung wird Elektrolytbefüllung genannt (KNOCHHE und REINHART 2015).

Füllen ist nach *DIN 8593-2* (2003) als Fertigungsverfahren in der Hauptgruppe der Fügeverfahren klassifiziert. Es wird zwischen dem Einbringen von Stoffen in hohle Körper, dem Einfüllen, und dem Ausfüllen eines porenhaltigen Körpers mit flüssigem Stoff, dem Tränken, unterschieden.

Bei der Befüllung von LIZ wird zwischen dem Dosieren und dem Benetzen differenziert. Beim Dosieren wird Elektrolyt als flüssiger (manchmal auch gasförmiger) Stoff in definierter Menge in das freie Zellvolumen eingefüllt. Beim Benet-

zen breitet sich die Flüssigkeit innerhalb der Zelle aus. Die porösen Elektroden- und die porösen Separatorblätter werden mit Elektrolytflüssigkeit getränkt (KNOCHKE und REINHART 2015). Dabei bedeckt die Flüssigkeit zum Ende des Prozesses der Benetzung möglichst alle Oberflächen von Aktivmaterial und Separator sowohl makroskopisch (externe Oberfläche der Blätter) als auch mikroskopisch (innere Oberfläche der Poren).

KNOCHKE (2018) hat in seiner Arbeit eine Trennung von *Befüllung* und *Wetting*¹² vollzogen und sich auf ersteres konzentriert. Der Prozessablauf wurde dabei aufgedgliedert in Dosierungsvorbereitung, Dosieren, Stimulation vor Verschließen, Verschließen und Stimulation nach Verschließen (KNOCHKE, SUREK et al. 2016). In der Vorbereitung wird die Zelle in die Befüllkammer eingesetzt und diese mit Schutzgas geflutet. Es wird eine möglichst trockene Atmosphäre zur Verfügung gestellt, um Reaktionen von Wasser mit Elektrolytsalz zu Flusssäure zu vermeiden (HEIDER et al. 1999). Beim Dosieren wird die Befüllkammer anschließend bis zu einem bestimmten Unterdruck evakuiert und Elektrolyt wird in die Zelle eingeführt. Die maximal dosierbare Menge ist hierbei durch das Leervolumen innerhalb des Zell-Gehäuses vorgegeben. Es kann Stimulation durch Temperierung und/oder Druckwechselzyklen folgen, um die Benetzung des ESV zu beschleunigen. Im Anschluss werden entweder gezielt vorherige Prozessschritte wiederholt oder die Zellen werden nun verschlossen und final stimuliert. Somit sind vor dem Versiegeln Iterationen einzelner oder mehrerer Unterprozesse möglich (KNOCHKE und REINHART 2015).

Aufgrund vieler komplexer Iterationen des Dosierens, des Benetzens sowie der Formierung und damit von Prozesszeiten, die bis zu drei Wochen andauern, verantwortet der Prozess hohe Durchlaufzeiten und Kosten in der Produktion. Besonders vor der ersten Formierung wird gewartet, bis alle Porenoberflächen benetzt sind, da die SEI stark qualitätsbestimmend ist und eine nicht ausreichende Benetzung in lokal inhomogenen Stromdichten resultiert (WOOD et al. 2015).

Die Benetzungsgeschwindigkeit ist dabei abhängig von einer Vielzahl an Prozessparametern, wie z. B.

- dem Porenvolumen,
- der Elektrodentortuosität,
- der Elektrodendicke,
- der Viskosität der Elektrolytflüssigkeit,
- der Oberflächenenergie des Separators,

sowie weiterer Einflussgrößen, die als Prozessparameter eingestellt werden können, wie bspw.

¹²Achtung: In der Literatur wird nicht immer scharf zwischen dem Benetzen als physikalischer Vorgang und dem *Wetting* als Fertigungsprozess unterschieden. Nach KNOCHKE (2018) handelt es sich um den letzten Benetzungsvorgang ohne weiteren Dosierschritt.

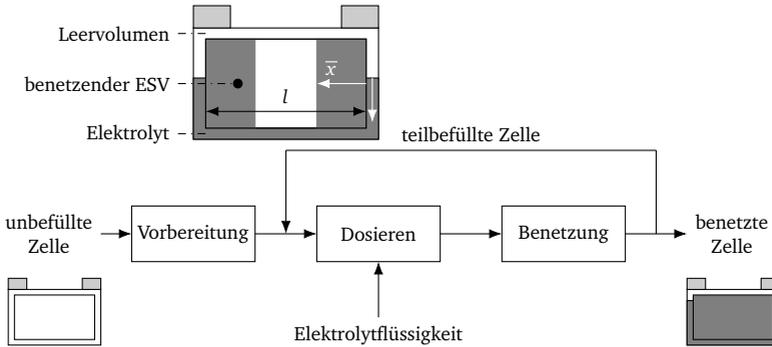


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Befüllprozesses von LIZ mit Elektrolytflüssigkeit aufgedgliedert in Unterprozessschritte und illustriert mit dem schematischen Querschnitt einer Zelle vor, während und nach dem Befüllprozess mit der makroskopischen bzw. oberflächlichen Benetzung \bar{x} entlang der Beschichtungsbreite l der Elektroden bei sinkendem Pegel der Flüssigkeit im Leervolumen.

- dem Druckverlauf,
- der Temperatur und
- der Elektrolytmenge (KNOCHE und REINHART 2015).

In dieser Arbeit wird der Befüllprozess nach Abbildung 2.4 definiert. Der Prozess beginnt mit der Vorbereitung der unbefüllten Zelle analog zu KNOCHE (2018), aber endet mit der vollkommen benetzten Zelle und der Schnittstelle zum Formieren. Diese Betrachtungsweise inkludiert das "Wetting" als ein Benetzungsschritt sowie die Benetzung zwischen den Dosierschritten. Letztere ist aufgrund des wieder frei werdenden Leervolumens in der Zelle die Voraussetzung für folgende Dosierschritte. Das Verschließen wird nicht als eigenständiger Unterprozess betrachtet, um Zellformat-unabhängig den Prozess definieren zu können. Das Siegeln von Pouch-Zellen wird somit als eine Zusatzoption des Dosierschritts behandelt. Hardcase-Zellen werden erst während des Formierens oder beim Entgasen verschlossen, sodass der Schritt nicht berücksichtigt werden muss. Auch können Stimulationen während Dosieren und Benetzen stattfinden, werden aber als eine Variation der Prozessparameter in diesen Schritten betrachtet.

Somit ergibt sich eine Zellformat-unabhängige globale Betrachtungsweise, wodurch die Erkenntnisse dieser Dissertation allgemeingültig formulieren werden.

Des Weiteren fokussiert sich die Arbeit auf die Einflussgrößen, welche als Prozessparameter des Befüllens einstellbar sind (siehe Unterabschnitt 2.2.2). Zwar gibt es viele Untersuchungen, welchen Einfluss Produktparameter auf die Benetzung haben, jedoch ist der Stellhebel für den Zellhersteller begrenzt. Kun-

denanforderungen geben Produktfunktionen und -eigenschaften vor, die in einem Zelldesign resultieren. Dieses lässt nur begrenzte Änderungen für ein befüllgerechtes Produktdesign auf Elektroden- oder Zellebene zu. Deswegen wird der Einfluss von Produkteigenschaften bzw. -parametern¹³ in dieser Arbeit nicht betrachtet.

2.1.2 Benetzung poröser Medien

2.1.2.1 Poröse Körper

Die Porosität Φ eines Körpers ist nach *DIN 51918* (2018) als das Porenvolumen (das Volumen nicht fester Phase) in Relation zu dem makroskopischen Gesamtvolumen des Körpers

$$\Phi = \frac{V_p}{V_{\text{Gesamt}}} \quad (2.13)$$

definiert. *DIN 51918* (2018) unterscheidet hierbei zwischen offenen und geschlossenen Poren. Geschlossene Poren sind nicht zugänglich und können somit auch nicht benetzt werden. Durch die Aneinanderreihung offener Poren entstehen verwundene Kapillaren, die sich durch den porösen Körper ziehen.

Neben dem Volumen und der Porosität eines Körpers beschreiben auch die Porengrößenverteilung und die Tortuosität (siehe Unterabschnitt 2.1.1, Gleichung 2.12) die Struktur des Hohlraumes. Dieser Hohlraum in Elektrodenbeschichtungen und Separatoren von LIZ muss während des Befüllprozesses komplett mit Elektrolytflüssigkeit getränkt werden.

Für Elektroden von LIZ kann die Porosität zur Zeit von 30 % bis 40 % bei einer einseitigen Beschichtungsdicke von 48 μm bis zu 182 μm nach dem Kalandrieren variieren (GALLAGHER et al. 2016). Porendurchmesser zwischen den Aktivmaterialpartikeln reichen aktuell von 0,24 μm bis 16 μm (SCHREINER et al. 2021). Bei der Tortuosität wird zwischen *in-plane* und *through-plane* also zwischen parallel und normal zur Beschichtungsoberfläche unterschieden. Während *Through-plane*-Tortuositäten gängiger Elektroden von ca. 2,5 bis zu 8 reichen können (LANDESFEIND et al. 2016), sind *In-plane*-Tortuositäten geringer (für Graphit bis ca. 2) (SUTHAR et al. 2018).

Typische Separatoren haben eine Porosität von 38 % bis 53 % bei einer Dicke von 16 μm bis 25 μm . Ihre Porengrößen befinden sich im zwei- bis dreistelligen Nanometerbereich und die *Through-plane*-Tortuositäten reichen von 1,43 bis 4,1 (FINEGAN et al. 2016; HATTENDORFF et al. 2015).

Durch die Assemblierung zum ESV entsteht folglich ein poröser Körper verschiedener Schichten und Porenstrukturen, den es zu benetzen gilt.

¹³Hierzu wird auch der Einfluss dritter Prozesse auf die Benetzbarkeit von Komponenten gezählt.

2.1.2.2 Benetzung und Einführung in Kapillarströmungen

Bei der Berührung einer Flüssigkeit mit einer Festkörperoberfläche wird von Benetzung gesprochen, dem nach *DIN 55660-1* (2011) adhäsiven Kontakt zwischen Festkörper und Flüssigkeit. Aufgrund der Oberflächenspannung σ der Flüssigkeit bildet diese eine typische Tropfenform mit Radius r_R in Abhängigkeit des Kontaktwinkels θ , wie in Abbildung 2.5 dargestellt. Eine vollständige Benetzung wird für $\theta = 0^\circ$ erreicht, wohingegen $\theta = 180^\circ$ keiner Benetzung entspricht. Durch die Oberflächenspannung ändert sich der Druck p über die

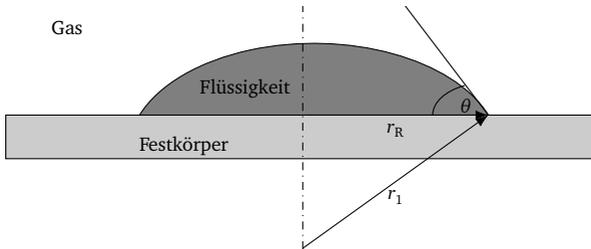


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Benetzung eines Festkörpers mit einer Flüssigkeit in Anlehnung an *DIN 55660-1* (2011)

Grenzfläche zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase. Die Differenz des Drucks wird über die Young-Laplace-Gleichung

$$\Delta p_{YL} = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.14)$$

mit r_1 und r_2 als Hauptkrümmungsradien der Grenzfläche beschrieben (*DIN 55660-1* 2011). Für rotationssymmetrische Grenzflächen wie dem Tropfen auf dem Festkörper mit dem Radius r_R gilt:

$$r_1 = r_2 = \frac{r_R}{\sin(\theta)} \quad (2.15)$$

In einer benetzenden Kapillare (siehe Abbildung 2.6 auf S.21) ist der Kontaktwinkel auf der abgewandten Seite der Hauptkrümmungsradien der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas. Bei gleichem Radius r_R folgt aufgrund der geänderten geometrischen Beziehung:

$$r_1 = r_2 = \frac{r_R}{\cos(\theta)} \quad (2.16)$$

Die zeitliche Veränderung des Benetzungszustandes kann über Strömungen beschrieben werden. In diesem Zusammenhang bezeichnet *DIN 1342-1* (2003) die Eigenschaft der Flüssigkeit, unter Spannungseinwirkung zu fließen und sich dabei irreversibel zu deformieren, als Viskosität. Die dynamische Viskosität (oder

auch Scherviskosität) η beschreibt dabei als Stoffgröße das Verhältnis der Scherspannung zum Geschwindigkeitsgradienten innerhalb der Strömung.

Die zweidimensionale Impulserhaltung inkompressibler reibungsbehafteter Strömungen wird durch die Navier-Stokes-Gleichung beschrieben. In den Zylinderkoordinaten x und r gilt entlang des Stromfadens¹⁴

$$\frac{\partial \dot{x}}{\partial t} + \dot{x} \cdot \frac{\partial \dot{x}}{\partial x} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\eta}{\rho} \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \dot{x}}{\partial r} + \frac{\partial^2 \dot{x}}{\partial r^2} \right) - g \frac{dz}{dx} \quad (2.17)$$

mit der Geschwindigkeit \dot{x} , der Dichte ρ und der Erdbeschleunigung g . Auf der linken Seite der Gleichung befinden sich hierbei die Trägheitskräfte pro Masse. Sie stehen im Gleichgewicht mit der Summe aus Druck-, Reibungs- und Schwerkraft pro Masse (von links nach rechts auf der rechten Seite der Gleichung 2.17). Die Koordinate z verläuft dabei parallel zur Schwerkraft und ist gegenüber der Stromfadenkoordinate (x) um den Winkel γ geneigt, sodass $z = x \cos(\gamma)$ gilt (OERTEL et al. 2015, S. 93 – S. 94).

Wird die Navier-Stokes-Gleichung auf technische Strömungen wie Rohrströmungen angewendet, muss an festen Wänden die Geschwindigkeit anliegender Strömungen null sein. Deswegen stellt sich für stationäre ($\frac{\partial \dot{x}}{\partial t} = 0$) und ausgebildete ($\frac{\partial \dot{x}}{\partial x} = 0$) Strömungen ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil $\dot{x}(r)$ in runden Rohren rechtwinklig zur Schwerkraft ($\frac{dz}{dx} = 0$) ein. Die Hagen-Poiseuille-Gleichung beschreibt diesen Zusammenhang nach

$$\dot{x}(r) = -\frac{r_R^2}{4\eta} \cdot \frac{dp}{dx} \left(1 - \frac{r^2}{r_R^2} \right) \quad (2.18)$$

mit r_R als Radius des Rohrs (OERTEL et al. 2015, S. 98).

Die mittlere Geschwindigkeit der Strömung entlang des Stromfadens (bzw. entlang des Rohres) wird durch die Integration über die Stirnfläche, also in radialer Richtung, nach

$$\dot{x} = \frac{1}{\pi r_R^2} \int_0^{r_R} 2\pi r \dot{x}(r) dr = -\frac{r_R^2}{8\eta} \cdot \frac{dp}{dx} \quad (2.19)$$

berechnet. Hieraus resultiert der Druckverlust durch Reibung

$$\Delta p_{HP} = -\frac{8\eta \Delta x}{r_R^2} \dot{x} \quad (2.20)$$

entlang der Strecke Δx .

Wird der Druckverlust der Reibung gleichgesetzt mit der Druckdifferenz aus

¹⁴Stromfäden sind nach der eindimensionalen Stromfadentheorie Fluid-Teilchenbahnen, deren Mantelfläche durch tangentialer Stromlinien gebildet werden. Deswegen tritt durch die Mantelfläche keine Fluidmasse. (OERTEL et al. 2015, S. 77 – S. 78)

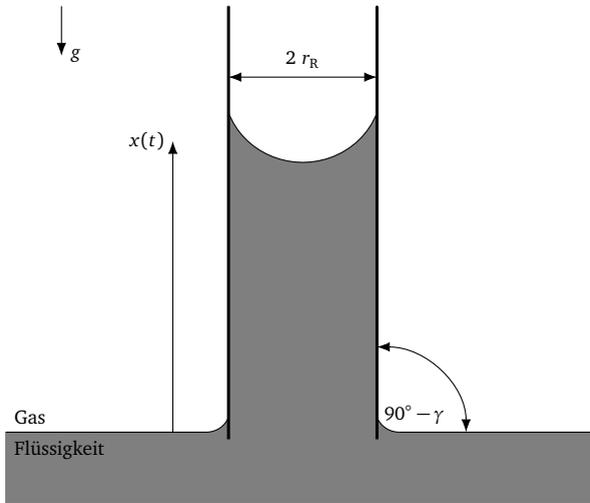


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Steighöhe einer Flüssigkeit $x(t)$ in einer Kapillare mit Radius r_R in Anlehnung an FRIES und DREYER (2008). Der Neigungswinkel der Kapillare ist hier für $\gamma = 0^\circ$ dargestellt.

der Oberflächenspannung $\Delta p_{HP} = \Delta p_{YL}$ (aus Gleichung 2.14 kombiniert mit Gleichung 2.16) und diese Differentialgleichung nach x gelöst, ist das Ergebnis die (Lucas-)Washburn-Gleichung

$$x = \sqrt{\frac{\sigma r_R \cos(\theta)}{2\eta}} t = \xi \sqrt{t} \quad (2.21)$$

(LUCAS 1918; WASHBURN 1921) mit ξ als Penetrationskoeffizient (WU et al. 2004). Die Washburn-Gleichung beschreibt die Steighöhe der Flüssigkeit in einer Kapillare¹⁵ in Abhängigkeit der Zeit und wird häufig genutzt, um kapillare Strömungen in porösen Medien und somit deren Benetzung zu beschreiben. Hierfür wird der Radius einer repräsentativen Kapillare, welche durch die Aneinanderreichung der Poren sich durch diesen Körper zieht, für r_R eingesetzt. Die Lösung hat aber den Nachteil, dass sie für längere Zeiten zu höheren Werten abweicht, da die Schwerkraft vernachlässigt wird (FRIES und DREYER 2008).

Für eine genauere Beschreibung hat FRIES (2010) deswegen eine eindimensionale Impulsbilanz an einer partiell eingetauchten und geneigten Kapillare

¹⁵Eine Kapillare wird in dieser Arbeit als besondere geometrische Form einer Rohrströmung betrachtet.

(dargestellt in Abbildung 2.6) aufgestellt¹⁶:

$$\underbrace{-\rho x \ddot{x}}_1 = - \underbrace{\frac{2\sigma \cos(\theta) \lambda}{r_R}}_2 + \underbrace{\frac{11}{12} \rho r_R \ddot{x}}_3 + 2 \underbrace{\frac{\eta}{r_R} \dot{x}}_4 \quad (2.22)$$

$$+ \underbrace{\frac{23}{24} \rho \dot{x}^2}_5 + \underbrace{8 \frac{\eta}{r_R^2} x \dot{x}}_6 + \underbrace{\frac{1}{2} \rho \beta \dot{x}^2}_7 + \underbrace{\rho g \cos(\gamma) x}_8$$

Die Terme werden von FRIES (2010) wie folgt interpretiert:

- (1) lokale Beschleunigung der Flüssigkeit in der Kapillare
- (2) Kapillarkraft nach Young-Laplace (LAPLACE 1806; YOUNG 1805) inklusive der Funktion

$$\lambda = 1 - \exp\left(\frac{-4,6t}{t_r}\right) \quad (2.23)$$

zur Berücksichtigung der zeitabhängigen Ausbildung des Meniskus aus der flachen Flüssigkeitsoberfläche (STANGE et al. 2003) mit der Reorientierungszeit

$$t_r = 0,413 \sqrt{\frac{\rho r_R^3}{\sigma}} \quad (2.24)$$

in einer zylindrischen Röhre (SIEGERT et al. 1964)

- (3) lokale Beschleunigung der Flüssigkeit unterhalb der Kapillare
- (4) viskose Druckverluste unterhalb der Kapillare (durch Reibung)
- (5) konvektive Strömungsverluste an der Kapillaröffnung
- (6) viskose Druckverluste innerhalb der Kapillare nach Hagen-Poiseuille
- (7) Eingangsfunktion mit dem Koeffizienten β nach SPARROW et al. (1964)
- (8) hydrostatischer Druck

Bis hierhin wurde auf Basis der Stromfadentheorie die mikroskopische Strömung, d. h. der gesamte Weg, den ein Fluidelement zurücklegen muss, betrachtet. Als Alternative zum Hagen-Poiseuille-Gesetz (siehe Gleichung 2.20) kann in porösen Medien auch das Darcy-Gesetz genutzt werden (FRIES und DREYER 2008):

Wird die Kapillare aus Abbildung 2.6 mit einem porösen Medium bspw. Schüttgut gefüllt, gilt für die offene Querschnittsfläche des Rohrs $A_R = \Phi \cdot \pi r_R^2 = \Phi \cdot A$.

¹⁶Für eine detaillierte Herleitung der Impulsbilanz am Kontrollvolumen der Flüssigkeit innerhalb der Kapillare wird auf FRIES (2010) verwiesen.

Das Darcy-Gesetz beschreibt die Durchströmung solcher poröser Körper. Der Volumenstrom \dot{V} in Bezug auf die gesamte Querschnittsfläche A ist proportional zum Druckverlust

$$\Delta p_D = -\frac{\dot{V}}{A} \frac{\eta}{\kappa} = -\frac{\eta}{\kappa} v \quad (2.25)$$

mit κ als Permeabilität des porösen Körpers (ULLRICH et al. 2013, S. 682). Die Filtergeschwindigkeit v beschreibt nun die makroskopische Strömungsgeschwindigkeit, weil die Querschnittsfläche nicht nur die Poren, sondern auch deren Matrixstruktur $A \cdot (1 - \Phi)$ berücksichtigt.

2.1.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

2.1.3.1 Definition Impedanz und Einführung in die Impedanzspektroskopie

Die Impedanz beschreibt als physikalische Größe das Verhalten einzelner oder mehrerer verschalteter Bauelemente bei Anliegen eines elektrischen Wechselstroms und wird deswegen auch als Wechselstromwiderstand bezeichnet. Nach *DIN EN ISO 16773-2* (2016) ist die EIS ein elektrochemisches Verfahren, welches die Aufnahme des Impedanzspektrums eines elektrochemischen Systems als Funktion der Frequenz des angelegten Signals und die Auswertung mittels Funktionsübertragungsanalyse ermöglicht. Dabei wird das System durch oszillierende Wechselspannung angeregt und die Systemantwort gemessen. Der Unterschied von Anregungs- zu Ausgangssignal wird im Hinblick auf die Veränderung von Phase und Amplitude analysiert. Ein elektrischer Schaltkreis, der das Übertragungsverhalten des Systems realitätsnah darstellt, wird hierfür modelliert und als Ersatzschaltbild bezeichnet.

Die Impedanz kann u. a. genutzt werden, um den Benetzungszustand von LIZ zu charakterisieren (WU et al. 2004). Deswegen wird im Folgenden auf die Grundlagen eingegangen.

Abbildung 2.7 stellt nach *DIN 40110-1* (1994) die sinusförmigen Wechselgrößen elektrische Spannung u und elektrische Stromstärke i in Abhängigkeit der Zeit t und der Kreisfrequenz

$$\omega = 2\pi f \quad (2.26)$$

mit f als Frequenz dar. Die Schwingung wird durch die Amplitude (auch Scheitelwert genannt) \hat{u} bzw. \hat{i} und den Nullphasenwinkel ϕ_u bzw. ϕ_i , definiert. Der Nullphasenwinkel beschreibt die jeweilige Verschiebung der Amplitude zum Zeitpunkt Null.

Für die sinusförmige Spannung gilt dementsprechend

$$u(t) = \hat{u} \cos(\omega t + \phi_u) = \sqrt{2} U \cos(\omega t + \phi_u) \quad (2.27)$$

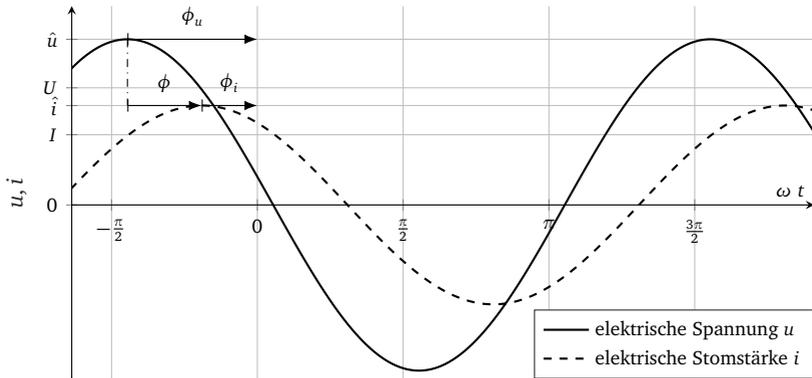


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der sinusförmigen Wechselgrößen Stromstärke i und Spannung u in Abhängigkeit der Kreisfrequenz ω und der Zeit t in Anlehnung an *DIN 40110-1* (1994)

und für die sinusförmige Stromstärke gilt analog

$$i(t) = \hat{i} \cos(\omega t + \phi_i) = \sqrt{2} I \cos(\omega t + \phi_i) \quad (2.28)$$

mit U bzw. I als Effektivwert¹⁷.

In der komplexen Darstellung folgt für die komplexe Spannung \underline{u} nach *DIN 40110-1* (1994)

$$\begin{aligned} \underline{u} &= \hat{u} (\cos(\omega t + \phi_u) + j \sin(\omega t + \phi_u)) \\ &= \hat{u} e^{j(\omega t + \phi_u)} = \sqrt{2} U e^{j\omega t} e^{j\phi_u} = \sqrt{2} \underline{U} e^{j\omega t} \end{aligned} \quad (2.29)$$

mit \underline{U} als die komplexe Effektivspannung. Analog gilt der Zusammenhang für den komplexen Strom \underline{i} , der hier nicht extra aufgezeigt wird.

Das Verhältnis komplexer Spannung zu komplexen Strom ist der komplexe Widerstand und wird als Impedanz \underline{Z} bezeichnet. Es gilt:

$$\underline{Z} = \frac{\underline{u}}{\underline{i}} = \frac{U}{I} = \frac{U e^{j\phi_u}}{I e^{j\phi_i}} = \frac{\hat{u}}{\hat{i}} e^{j(\phi_u - \phi_i)} = Z e^{j\phi} \quad (2.30)$$

Hierbei ist ϕ der Phasenverschiebungswinkel der Spannung gegenüber der Stromstärke und Z der Scheinwiderstand als das Verhältnis der Effektivwerte bzw. der Amplituden von Spannung zur Stromstärke. Über die Eulersche Formel lässt sich die Impedanz auch nach

$$\underline{Z} = Z \cos(\phi) + j Z \sin(\phi) = \operatorname{Re}(\underline{Z}) + j \operatorname{Im}(\underline{Z}) \quad (2.31)$$

darstellen. Der Realteil $\operatorname{Re}(\underline{Z})$ beschreibt den Wirkwiderstand einer Schaltung bzw. eines Bauelements, der Imaginärteil $\operatorname{Im}(\underline{Z})$ den Blindwiderstand (HERING

¹⁷Effektivwerte – engl.: *Root Mean Square (RMS)* – sind die zeitlichen quadratischen Mittelwerte von Wechselgrößen.

et al. 2018, S. 82).

In Anlehnung an das Ohmsche Gesetz ergibt sich bei idealen Bauelementen

$$\underline{Z}_{\text{id,R}} = R \quad (2.32)$$

für einen idealen ohmschen Widerstand R ,

$$\underline{Z}_{\text{id,L}} = L \text{ j}\omega \quad (2.33)$$

für eine ideale Spule mit Induktivität L und

$$\underline{Z}_{\text{id,C}} = \frac{1}{C \text{ j}\omega} \quad (2.34)$$

für einen idealen Kondensator mit der elektrischen Kapazität C . Der ideale ohmsche Widerstand zeigt reines Wirkwiderstandsverhalten wohingegen die ideale Spule und der ideale Kondensator ein rein induktives bzw. kapazitives Blindwiderstandsverhalten wiedergeben und frequenzabhängig sind (BAUSCH und STEFFEN 2004, S. 290 – S. 292).

Durch die Kombination miteinander elektrisch verbundener Bauelemente lassen sich (Ersatz-)Schaltbilder konstruieren und elektrische Netzwerke aufbauen. Für die Berechnung der Impedanz von Reihen-, Parallelschaltungen oder Kombinationen dieser gelten die Kirchhoffschen Regeln¹⁸. Folglich können einzelne reale Bauelemente als Kombinationen von Spule bzw. Kondensator und Widerstand dargestellt werden, sodass ohmsche bzw. reelle Verluste nicht vernachlässigt werden (HERING et al. 2018, S. 83 – S. 86).

Eine weitere Möglichkeit sind empirische Modelle wie das *Constant Phase Element* (CPE). Es beschreibt eine verlustbehaftete Kapazität nach

$$\underline{Z}_{\text{CPE}} = \frac{1}{K (\text{j}\omega)^\alpha} \quad (2.35)$$

mit dem Warburg-Parameter K . Für $\alpha = 1$ verhält sich das CPE gleich einem idealen Kondensator. Für den Sonderfall $\alpha = 0.5$ wird das Element auch Warburg-Impedanz mit

$$\underline{Z}_{\text{W}} = \frac{1}{W (\text{j}\omega)^{0.5}} = \frac{1}{W \sqrt{\text{j}\omega}} \quad (2.36)$$

genannt. Es beschreibt u. a. die lineare Diffusion von Ladungsträgern durch eine unendlich ausgedehnte Grenzschicht, zum Beispiel in der Tiefe einer elektrolytgefüllten Pore. Deswegen wird es u. a. in Ersatzschaltbildmodellen genutzt, um Charakteristiken elektrochemischer Zellen wiederzugeben (KURZWEIL 2015a, S. 52, S. 134 – S. 135).

¹⁸Für eine detaillierte Auseinandersetzung wird auf HERING et al. (2018) sowie BAUSCH und STEFFEN (2004) verwiesen.

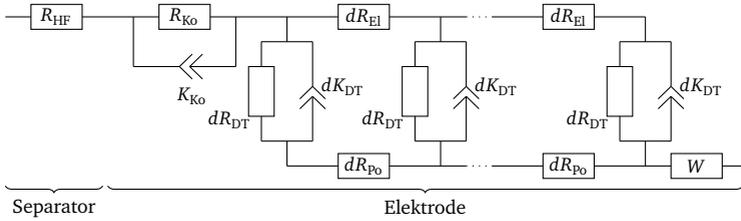


Abbildung 2.8: Darstellung des TLM-basierten Ersatzschaltbildes einer Elektrode in Reihe geschaltet mit einem Separator in Anlehnung an LANDESFEIND et al. (2017)

2.1.3.2 Das TLM-basierte Ersatzschaltbild von LIZ

Eine elektrochemische Zelle besteht nach *DIN EN ISO 16773-2* (2016) aus mindestens zwei Elektroden in einem Elektrolyten. Die Elektroden wirken als Elektronenleiter und der Elektrolyt als Ionenleiter. Somit zählen in die Gruppe elektrochemischer Zellen u. a. Brennstoffzellen, Superkondensatoren und auch LIZ. Elektrochemische Kondensatoren können durch ein *Transmission Line Model* (TLM), welches aus einer unendlichen Reihe differentieller Widerstände und Kapazitäten bestehen, beschrieben werden. Diese Darstellungsweise erlaubt annähernd auch die Beschreibung poröser Elektroden hoher Oberflächen, wie sie in LIZ eingesetzt werden (KURZWEIL 2015a, S. 135 – S. 136).

Abbildung 2.8 zeigt das Ersatzschaltbild einer LIZ-Elektrode mit einem Separator. Die Impedanz des Ersatzschaltbildes kann über

$$\underline{Z} = \underbrace{\underline{Z}_{\text{HF}}}_{\approx \underline{Z}_{\text{S}}} + \underbrace{\underline{Z}_{\text{Ko}} + \underline{Z}_{\text{Po}} + \underline{Z}_{\text{W}}}_{=\underline{Z}_{\text{E}}} \quad (2.37)$$

als Reihenschaltung der Impedanzen des Separators \underline{Z}_{S} und der Elektrode \underline{Z}_{E} dargestellt werden (LANDESFEIND et al. 2017).

Der Hochfrequenzwiderstand R_{HF} setzt sich aus dem Widerstand des elektrolytgetränkten Separators R_{S} und etwaigen Widerständen des Messaufbaus R_{Setup} nach

$$\underline{Z}_{\text{HF}} = \underline{Z}_{\text{S}} + \underline{Z}_{\text{Setup}} = R_{\text{S}} + R_{\text{Setup}} = R_{\text{HF}} \quad (2.38)$$

zusammen. Er ist zum Großteil durch die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten und die Separatorgeometrie bestimmt (HATTENDORFF et al. 2015).

Der komplexe Kontaktwiderstand $\underline{Z}_{\text{Ko}}$ beschreibt den Grenzflächenwiderstand zwischen Aktivmaterial und Substratfolie. Er besteht aus einem Widerstand parallel zu einer elektrischen Kapazität, welche die Doppelschichtkapazität an der Grenzfläche Elektrolyt-Metallsubstratfolie wiedergibt. Sie wird als CPE modelliert, sodass für die Impedanz der Parallelschaltung

$$\underline{Z}_{\text{Ko}} = \frac{R_{\text{Ko}}}{R_{\text{Ko}} K_{\text{Ko}} (j\omega)^{\alpha_{\text{Ko}}} + 1} \quad (2.39)$$

folgt (LANDESFEIND et al. 2017).

Die Impedanz der Pore \underline{Z}_{P_0} wird durch ein TLM beschrieben. Dieses ist für homogene Elektroden aus differentiellen Elementen der

- elektrischen Widerstände des Aktivmaterials dR_{El} ,
- elektrischen Kapazitäten dK_{DT} , die die Doppelschichtkapazität an der Grenzfläche Elektrolyt-Aktivmaterial wiedergeben,
- Ladungsdurchtrittswiderstände dR_{DT} von der flüssigen in die feste Phase und
- ionischen Widerstände dR_{P_0} des Elektrolyts in den Poren

aufgebaut (LANDESFEIND et al. 2017). Aus den differentiellen Elementen ergeben sich die Gesamtwiderstände $R_{El} = \sum dR_{El}$, $R_{P_0} = \sum dR_{P_0}$ und $R_{DT} = (\sum (dR_{DT})^{-1})^{-1}$ sowie das Gesamt-CPE $K_{DT} = \sum dK_{DT}$ (GÖHR 1997). Die analytische Lösung des TLM ist für eine unendliche Anzahl von Elementen durch

$$\underline{Z}_{P_0} = \frac{R_{P_0} R_{El}}{R_{P_0} + R_{El}} + \sqrt{\underline{Z}_{DT}(R_{P_0} + R_{El})} \frac{1 + 2 \frac{R_{P_0}}{R_{P_0} + R_{El}} \frac{R_{El}}{R_{P_0} + R_{El}} (\sqrt{1 - (\tanh(b_1))^2} - 1)}{\tanh(b_1)} \quad (2.40)$$

mit

$$b_1 = \frac{R_{P_0} + R_{El}}{\underline{Z}_{DT}} \quad (2.41)$$

und mit

$$\underline{Z}_{DT} = \frac{R_{DT}}{R_{DT} K_{DT} (j\omega)^{\alpha_{DT}} + 1} \quad (2.42)$$

gegeben. Da der elektrische Widerstand deutlich kleiner als der ionische Widerstand ist ($R_{El} \ll R_{P_0}$), kann dieser vernachlässigt werden. Des Weiteren kann der Ladungsdurchtrittswiderstand für sogenannte *blocking conditions*¹⁹ als unendlich groß angenommen werden ($R_{DT} \rightarrow \infty$) (LANDESFEIND et al. 2016).

Gleichung 2.40 vereinfacht sich zu:

$$\underline{Z}_{P_0} = \frac{\sqrt{\underline{Z}_{DT} R_{P_0}}}{\tanh\left(\sqrt{\frac{R_{P_0}}{\underline{Z}_{DT}}}\right)} = \frac{\sqrt{\frac{R_{P_0}}{K_{DT} (j\omega)^{\alpha_{DT}}}}}{\tanh\left(\sqrt{R_{P_0} K_{DT} (j\omega)^{\alpha_{DT}}}\right)} \quad (2.43)$$

¹⁹Als *blocking conditions* werden Zustände verstanden, die einen Ionenaustausch zwischen Elektrolyt und Elektrode verhindern. Dieser Zustand kann u. a. durch die Verwendung nicht-interkalierender Elektrolyte oder durch den Bau symmetrischer Zellen, also Zellen mit bspw. zwei Anoden, erreicht werden.

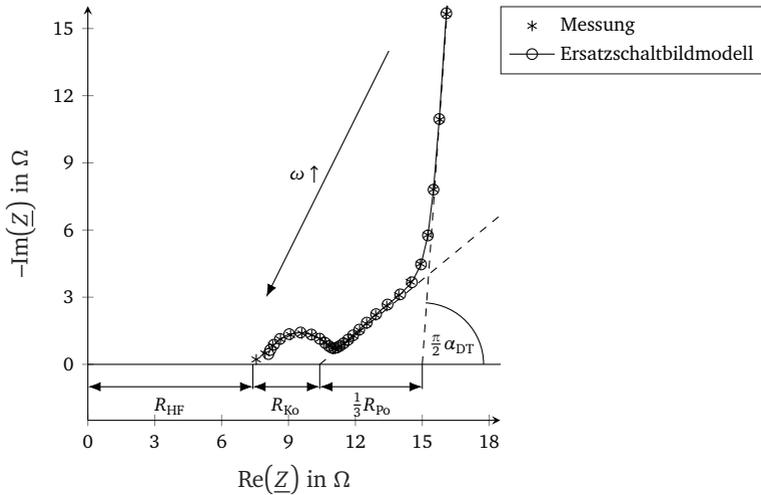


Abbildung 2.9: Darstellung der Impedanz \underline{Z} des Ersatzschaltbildes nach Gleichung 2.37 und Abbildung 2.8 in *blocking conditions* parametrisiert auf die Messpunkte einer exemplarischen Elektrode mit einem Separator im Nyquist-Diagramm.

Für die Warburg-Impedanz gilt Gleichung 2.36. Das Warburg-Element stellt die Festkörperdiffusion des Lithiums in dem Elektrodenaktivmaterial dar²⁰ (VYROUBAL und KAZDA 2018).

Abbildung 2.9 zeigt ein Impedanzspektrum des Ersatzschaltbildmodells von Separator und Elektrode nach Gleichung 2.37 im Nyquist-Diagramm²¹. Auf der x-Achse können die Anteile des Ersatzschaltbildes am Wirkwiderstand der Elektrode (wie z. B. der Porenwiderstand R_{Po}) abgelesen werden. Schnelle Transportphänomene (und ihre Widerstände) in der Elektrode werden Messpunkten hoher Frequenzen, langsame Transportmechanismen niedrigen Frequenzen zugeordnet.

In Gleichung 2.37 sind die Impedanzen der Schnelligkeit ihrer Transportmechanismen nach von links nach rechts angeordnet. Ionendiffusion im Elektrolyt und auch im elektrolytgetränkten Separator (\underline{Z}_S) lässt sich folglich bei hohen Frequenzen beobachten, Ladungsdurchtritt (\underline{Z}_{Ko}) bei mittleren Frequenzen und Festkörperdiffusion (\underline{Z}_W) bei niedrigen Frequenzen (VYROUBAL und KAZDA 2018). In *blocking conditions* lassen sich bei mittleren bis niedrigen Frequenzen auch die Transportmechanismen in den elektrolytgefüllten Poren der Elektrode

²⁰Je nach experimentellem Aufbau kann das Warburg-Element auch genutzt werden, um Li^+ -Konzentrationsgradienten im elektrolytgetränkten Separator zu modellieren. (LANDESFEIND et al. 2017). In diesem Fall müsste die Warburg-Impedanz in Gleichung 2.37 dem Separator zugeordnet werden.

²¹Im Nyquist-Diagramm werden nach DIN EN ISO 16773-2 (2016) die negative Werte des Imaginärteils aufgetragen gegen die Werte des Realteils der Impedanz.

abbilden (LANDESFEIND et al. 2016).

Durch die Parametrisierung mithilfe experimentell gemessener Werte kann das Impedanzmodell somit genutzt werden, um Charakteristiken und Widerstände der Zellkomponenten bzw. der Vollzelle zu bestimmen. Werden unterschiedliche Zeitpunkte im Lebenslauf einer Zelle gemessen, können auch Änderungen z. B. durch Alterung (PRITZL et al. 2018) charakterisiert werden. Da während der Benetzung sich im Impedanzspektrum Änderungen beobachten lassen (WU et al. 2004), verspricht die (zeitabhängige) Modellierung und Charakterisierung der Widerstände und Doppelschichtkapazitäten Aussagen über den Benetzungszustand von LIZ treffen zu können, was Inhalt dieser Arbeit ist.

Für das Ersatzschaltbild einer Vollzelle muss Gleichung 2.26 dann noch um einen weiteren Elektrodeneterm erweitert werden, um sowohl Anode als auch Kathode zu repräsentieren.

2.2 Stand der Forschung

Im Zusammenhang dieser Dissertation beschreibt der Stand der Forschung publizierte Messverfahren, die zur Bestimmung des Benetzungszustandes großformatiger LIZ entwickelt und erprobt wurden. Aufbauend auf den jeweiligen Messverfahren werden die experimentellen Studien zur Charakterisierung der Prozessparameter des Befüllprozesses rekapituliert. Mit Bezug zu den Prozessparametern wird aufgezeigt, welche Modelle bzw. Modellierungsansätze des Befüllprozesses und der Zellbenetzung existieren.

Im Anschluss an die wertungsfreie Rekapitulation werden die Defizite des Stands der Forschung im Unterabschnitt 2.2.4 aufgegriffen. Die Defizite in den drei Themenbereichen Messverfahren zur Benetzungsbestimmung, Charakterisierung des Einflusses der Prozessparameter und Modellierung des Befüllprozesses sowie der benetzenden Zelle werden im Kontext der Prozessverbesserung industrieller Serienfertigung dargestellt. Die Defizite führen zur Zielsetzung (siehe Abschnitt 1.2) dieser Dissertation.

2.2.1 Messverfahren zur Bestimmung der Benetzung in Lithium-Ionen-Zellen

WU et al. (2004) publizierten die ersten Messungen von LIZ während der Benetzung. Hierfür wurden zwei Rundzellen mit einer Kapazität von ca. 0,5 Ah gebaut. Eine der Zellen wurde bei ca. 80 mbar und die andere LIZ unter Umgebungsdruck befüllt. Beide wurden im Anschluss mit EIS vermessen. Die Zellen wurden danach formiert und getestet. WU et al. (2004) beobachteten, dass das EIS-Spektrum der Zellen nach der Dosierung mit Elektrolyt sich über die Zeit im Nyquist-Diagramm änderte. Die Spektren konvergierten mit größeren Zeiten entlang der x-Achse zu niedrigeren Realwerten der Impedanz. WU et al. (2004) setzten den Schnittpunkt des Spektrums mit der x-Achse als repräsentativen Punkt in Zusammenhang mit der benetzten Fläche der Elektrode.

KÜHNEL et al. (2013) nutzten diese Erkenntnisse, um die Benetzungszeit unterschiedlicher Elektrolytkompositionen zu vergleichen. Hierfür wurden EIS-Messungen an Vollzellen und Tensiometermessungen an Komponenten gegenübergestellt.

KNOCHÉ, ZINTH et al. (2016) visualisierten als erste den Befüllprozess inklusive der Benetzung großformatiger LIZ in situ mithilfe von Neutronenradiographie (NR). Hierfür wurde eine mobile Befüllanlage am ANTARES-Instrument (siehe SCHULZ und SCHILLINGER (2015)) aufgebaut. Die Neutronenstrahlung transmittierte die LIZ und wurde durch einen Detektor in Intensitätsbilder umgewandelt, welche als Graustufenbilder ausgewertet wurden. Die Elektrolytflüssigkeit war dunkel in den Intensitätsbildern zu erkennen aufgrund des deutlich höheren Massenschwächungskoeffizient der Wasserstoffgruppen des Lösemittels für

die Neutronen im Vergleich zu anderen Zellmaterialien (SEARS 2006). Mit einer Dauer von 15 s für die Bildaufnahme war die zeitliche Auflösung groß genug, um (in diesem Versuch) den Benetzungsprozess mit einer Dauer von 800 s bis 1200 s über der Zeit darzustellen. Somit konnte die Elektrolytverteilung bzw. die Strömungsrichtung des Elektrolyts sowie die Gasbewegung innerhalb der LIZ und derer Schichten beobachtet werden. Der Benetzungsgrad wurde über die Anzahl der Pixel unter einem Schwellwert im Vergleich zu der Gesamtanzahl an Pixeln in Abhängigkeit der Zeit ausgewertet. Zusätzlich wurde das Benetzungsverhalten verschiedener Separatoren verglichen.

SCHILLING, GÜMBEL et al. (2019) stellten Röntgenstrahlung als weitere Visualisierungsmethode für den Befüllprozess vor, da die Nutzung von NR durch die begrenzte Verfügbarkeit von Neutronenquellen als auch durch die radioaktive Aktivierung der zu untersuchenden Proben (bzw. LIZ) limitiert ist. Hierfür wurde in das Elektrolytlösemittel Kontrastmittel bis zum Gewichtsverhältnis 1:1 hinzugegeben und in die offene Pouch-Zelle während der Durchleuchtung mit Röntgenstrahlung dosiert. Durch Aufstellen eines Detektors hinter den LIZ, wurde die Intensität der Strahlung aufgezeichnet und mittels Schwellwerten ausgewertet. Während der Dosierung der Pouch-Zellen mit Elektrolytflüssigkeit konnten so Konturen von Gasblasen erkannt werden.

Des Weiteren nutzten SCHILLING, WIEMERS-MEYER et al. (2019) die Lock-in-Thermographie, um die Benetzung in Pouch-Zellen mit unterschiedlichen Separatoren zu visualisieren. Für die Messmethode wurde auf ROBINSON et al. (2015) referenziert. ROBINSON et al. (2015) beschichteten Pouch-Zellen mit einer dünnen Schicht mattschwarzer Farbe, regten die Zellen mit einem Wechselstromsignal an und maßen die Temperatur als Systemantwort mit einer Infrarotkamera. Über die Intensität der Pixel der Thermographiebilder in Abhängigkeit der Zeit ergaben sich Amplituden- und Phasenverschiebungsbilder²², die ROBINSON et al. (2015) nutzten, um die Zellalterung zu beschreiben. SCHILLING, WIEMERS-MEYER et al. (2019) regten in ihren Versuchen Pouch-Zellen nach der Dosierung mit Elektrolytflüssigkeit an und interpretierten die Signale in sowohl Amplituden- als auch Phasenbildern als benetzte Fläche.

Als ein zerstörungsfreie Möglichkeit zur Messung der Benetzung stellten DENG et al. (2020) ein Verfahren basierend auf Ultraschall vor. Die Zelle wurde hierfür zwischen zwei Wandlern platziert. Der Emitter regte die Zelle frontal mit Ultraschall an. Dieser wanderte durch die Zelle und wurde dahinter vom Empfänger aufgenommen. Zur Bildgebung wurde die Intensität der Transmission zweidimensional über die Fläche aufgetragen. Da der Ultraschall sich in nicht benetzten Elektroden oder Separatoren schneller abschwächte als in benetzten Komponenten, konnte die Elektrolytverteilung innerhalb der Pouch-Zellen

²²Der Wert eines Pixels bzw. einer Fläche hat im Amplitudenbild die Einheit $A^{\circ}C^{-1}$. Die Phasenverschiebung wurde als die Differenz zwischen der Stromeingangs- und Temperatureingangs-schwingung definiert (in $^{\circ}$).

in Abhängigkeit der Zeit ausgewertet werden. Es wurden das minimale Elektrolytinjektionsvolumen zur vollständigen Benetzung und die Benetzungszeit bestimmt.

Zur Bestimmung des Benetzungszustandes von LIZ beinhaltet der Stand der Forschung Messverfahren basierend auf

- EIS,
- NR,
- Röntgenstrahlung,
- Lock-In Thermographie und
- Ultraschall.

Diese Verfahren wurden u. a. dazu eingesetzt, um den Befüllprozess experimentell zu charakterisieren.

2.2.2 Charakterisierung der Befüllprozessparameter

Wie bereits in Unterabschnitt 2.1.1 erläutert befasst sich diese Arbeit nicht mit dem Einfluss von Produktparametern der Zellkomponenten (wie Porosität, KAM, etc.). Es wird in der Arbeit von dem Szenario ausgegangen, dass der Zellhersteller keine oder nur geringe Änderungen auf über Kundenanforderungen vorgegebene Produktspezifikationen vornehmen kann.²³ Betrachtet werden die Einflüsse des Zellformats und der Prozessparameter auf die Benetzung und auf die Produkteigenschaften. Das Zellformat wird berücksichtigt, da es die Prozessgestaltung (z. B. das Siegeln von Pouch-Zellen im Dosierschritt) vorgibt und damit Einfluss auf die Realisierung der Prozessparameter und die Benetzung hat.

Die ersten Untersuchungen von Prozessparametern wurden von WU et al. (2004) veröffentlicht. Die Konvergenz des EIS-Spektrums kleinformatiger Rundzellen wurde hierfür als Benetzung interpretiert. Die Zelle, die unter Umgebungsdruck befüllt wurde, zeigte im Vergleich zu der Zelle, die bei ca. 80 mbar Dosierdruck befüllt wurde, erst nach der dreifachen Zeit keine Änderung mehr im Impedanzspektrum. Auch war die Entladekapazität in Abhängigkeit der C-Rate für die im Unterdruck befüllte Zelle (um ca. 20 % bei 1,2 C) deutlich höher.

Eine Literaturrecherche führte KNOCHE und REINHART (2015) zu den Haupteinflussgrößen auf den Benetzungsgrad, welche dann in einem Ishikawa-Diagramm

²³Die Einflussnahme durch ein fertigungsgerechtes Produktdesign wird in der Dissertation explizit nicht verfolgt, kann aber Inhalt aufbauender Arbeiten sein.

zusammengetragen und publiziert wurden. Hierzu zählten mit Bezug zu den Prozessparametern der Druckverlauf, die Temperatur, die Gaszusammensetzung (inklusive der Feuchte) der Prozessumgebung, der Volumenstrom sowie die Genauigkeit während des Dosierens. Letztere resultierten in der dosierten Elektrolytmenge. Zusätzlich wurde die Sensitivität der spezifischen Energie von LIZ in Abhängigkeit der Elektrolytmenge experimentell durch Zelltests dargestellt und aufgezeigt, dass es ein Optimum in Bezug auf die Elektrolytmenge gibt. Zu viel oder zu wenig Elektrolyt reduziert die spezifische Energie der Zelle. Somit wurde der Bezug zwischen der Dosiermenge als Prozessparameter und der spezifischen Energie als Produkteigenschaft der LIZ hergestellt und gezeigt.

KNOCHE, ZINTH et al. (2016) zeigten für großformatige Pouch-Zellen mit Z-gefalteten Stapel mittels NR die Verteilung der Elektrolytflüssigkeit und den Einfluss des Siegelns in Kombination mit dem Druckverlauf über die Prozesszeit. Die Zelle wurde im Unterdruck mit Elektrolyt dosiert. Anschließend wurde die LIZ gesiegelt und die Befüllkammer bis auf Atmosphärendruck belüftet. Die Druckdifferenz zwischen dem Dosierdruck innerhalb der Zelle und der Umgebung nach dem Belüften der Befüllkammer führte zu einer homogeneren Elektrolytverteilung. Diese wies eine U-förmige Benetzungsfront auf und verdrängte das Gas. Basierend auf den Experimenten wurde die These formuliert, dass ein geringer Dosierdruck zu einer geringeren Gasmenge in den Poren führt und die Benetzung unterstützt.

AN et al. (2017) bauten einlagige Pouch-Zellen mit 70 mAh und variierten die Elektrolytmenge in Relation zum Porenvolumen. Der Volumenfaktor ν wurde hierfür als das Verhältnis von Elektrolytvolumen zu Porenvolumen definiert. Für den geringsten Wert von $\nu = 1,3$ wurde anfangs die gleiche spezifische Entladekapazität wie für die anderen Volumenfaktoren (von 1,9 bis 3,5) erreicht, diese reduzierte sich aber im Vergleich signifikant schneller über die Lebensdauer im Gegensatz zu den anderen Versuchsreihen. Der Effekt der verringerten Entladekapazität im Zelltest war bei der höheren C-Rate von 1 C im Vergleich zu 0,1 C und 0,33 C stärker zu beobachten. Da mit zunehmenden Elektrolytvolumen keine Unterschiede im Zellverhalten zu beobachten waren, identifizierten AN et al. (2017) eine Elektrolytmenge als Optimum, die dem 1,9-fachen des Porenvolumens entsprach.

WEYDANZ et al. (2018) untersuchten den Einfluss des Evakuierungs- bzw. Dosierdrucks an zwei *Hybrid Electric Vehicle* (HEV)1-Zellen²⁴ mithilfe von NR. Die Hardcase-Zellen wurden hierfür sowohl über eine geringe Lagenanzahl des Stapels als auch durch das Weglassen der inneren elektrischen Kontakte der Deckelbaugruppe modifiziert. Es wurde eine Zelle bei 100 mbar und eine Zelle bei Umgebungsdruck befüllt. Durch die vollständige Befüllung des Leervolumens der Zellen mit Elektrolytflüssigkeit wurde eine symmetrische Benetzungsfont

²⁴Das HEV-Format ist nach DIN 91252 (2016) genormt.

aus vier Richtungen (normal zum Neutronenstrahl) erreicht, die ausgewertet wurde. Hierauf basierend geben WEYDANZ et al. (2018) eine sowohl um Faktor 2 schnellere Benetzung als auch ein erhöhtes Elektrolytaufnahmevermögen von ca. 10 % für im Unterdruck dosierte Zellen an.

Zusammenfassend finden sich in der Literatur für den Befüllprozess

- der Druckverlauf (inklusive Evakuierung und Dosierdruck),
- die Temperatur,
- die Prozessgas-Zusammensetzung (inklusive der Feuchte),
- der Volumenstrom während des Dosierens und
- die Dosiermenge

als Parameter zur Beeinflussung der Benetzung sowie zur Beeinflussung der Produkteigenschaften

- die (spezifische) Entladekapazität in Abhängigkeit der C-Rate und der Lebensdauer sowie
- die spezifische Energie

der LIZ wieder. Hierfür existieren teilweise experimentelle Charakterisierungen, die für die Modellierung des Befüllprozesses genutzt worden sind.

2.2.3 Modellierung des Befüllprozesses

Die Lucas-Washburn-Gleichung wurde von WU et al. (2004) als erstes Modell zur Beschreibung der Benetzung von Poren in LIZ-Elektroden publiziert. Hierbei wurde die Massenzunahme (an Elektrolyt) Δm des porösen Körpers genutzt, um den Penetrationskoeffizienten um die Porosität und die Querschnittsfläche zu erweitern:

$$\frac{\Delta m}{\rho} = \Phi \cdot A \sqrt{\frac{\sigma r_R \cos(\theta)}{2\eta}} \quad t = \Phi \cdot A \cdot \xi \sqrt{t} = \Xi \sqrt{t} \quad (2.44)$$

Ξ wurde als Penetrationsgeschwindigkeit des Volumens interpretiert (WU et al. 2004).²⁵ Anhand der Gleichungen wurde der Einfluss von gemessenen Eigenschaften des Elektrolyts (Viskosität und Oberflächenspannung) sowie der Elektrode diskutiert und mit Messungen aus dem *Capillary-Rise-Test*²⁶ verglichen.

²⁵Streng genommen handelt es sich hierbei weder um einen Volumenstrom noch um eine Geschwindigkeit. Der Koeffizient fasst alle zeitunabhängigen Größen der zeitabhängigen Volumenaufnahme des porösen Körpers zusammen.

²⁶Beim *Capillary-Rise-Test* wird eine Probe in eine Flüssigkeit getaucht und die Benetzung der Flüssigkeit gegen die Schwerkraft über die Zeit gemessen.

KÜHNEL et al. (2013) verwendeten den Penetrationskoeffizienten für die Beschreibung von Tensiometermessungen unterschiedlicher Elektrolytkompositionen und verglichen diese mit der Benetzung von LIZ.

KNOCHE, ZINTH et al. (2016) und danach WEYDANZ et al. (2018) wendeten sowohl den Penetrationskoeffizienten ξ als auch die erweiterte Washburn-Gleichung von ZHMUD et al. (2000)

$$x = \frac{b_2}{b_3} \left(1 - e^{-b_3^2 \cdot \frac{t}{b_2}} \right) \text{ mit } b_2 = \frac{\rho r_R \cos(\theta)}{4\eta}, \quad b_3 = \frac{\rho g r_R^2 \cos(\theta)}{8\eta} \quad (2.45)$$

an, um über eine Parametrisierung mittels NR-Messungen die Benetzung von LIZ zu beschreiben.

LEE et al. (2013) nutzten die Lattice-Boltzmann-Methode (LBM) zur zweidimensionalen numerischen Simulation der Benetzung der Querschnittsfläche poröser Elektroden mit Elektrolytflüssigkeit. Die poröse Struktur der Elektrode wurde aus undurchlässigen Feststoffpartikeln und Porenbereich durch zufällig gepackte Kugeln konstruiert. Aufgrund von Unsicherheiten bzgl. physikalischer Eigenschaften und fehlender Tests wurde ein großer Bereich an Kontaktwinkeln, Porositäten und Partikelgrößen simuliert. Anschließend wurde die Simulation von LEE und JEON (2014) genutzt, um den Einfluss der Verdichtung durch das Kalandrieren auf die Benetzbarkeit von Anoden und Kathoden darzustellen.

Den Einfluss durch das Einbringen von Mikrokanälen auf die Benetzung in Abhängigkeit verschiedener Porositäten wurde im Anschluss von MOHAMMADIAN und ZHANG (2018) simuliert. Auch hier wurden Algorithmen zur randomisierten Porositätszeugung eingesetzt.

Basierend auf den von KNOCHE und REINHART (2015) veröffentlichten Einflussgrößen des Benetzungsgrades stellten KNOCHE, SUREK et al. (2016) ein Prozessmodell auf. Dieses wurde in die Domänen *Prozessimplementierung, Anlage, Prozessphänomene, Produktdesign* und *Qualität* unterteilt. Ein höherer Detailgrad des Modells wurde anschließend von KNOCHE (2018) in qualitativen Ursache-Wirkungen beschrieben. Diese beinhalten die Teilmodelle *Elektrolyt- und Gasmassen und ihre Ströme, Eigenschaften der Elektrolytflüssigkeit, Entstehung und Verhalten von Gasblasen* sowie *Phasenseparationsmechanismen*.

NEUMANN et al. (2016) modellierten einen Strömungskanal zwischen Anode und Kathode, indem aus polydispersen Kugelpaketen ein Porositätsprofil in der Nähe einer Wand erstellt wurde. Es wurden *Capillary-Rise-Tests* durchgeführt und zur Parametrisierung des Modells mittels einer Kosinusfunktion idealisiert. Zwischen verschiedenen heterogenen Schichten (wie der Anode, Kathode oder dem Separator) wurde eine Übergangzone mit dem Konzept eines offenen Endes mit teilweise überlappenden Kugelpaketen modelliert. Die Benetzung dieses ESV-Modells und die Verdrängung des Gases wurde mit *Computational Fluid Dynamics* (CFD) in einer kommerziellen Software simuliert.

Zusätzlich schlugen NEUMANN et al. (2017) eine eindimensionale Gleichung vor,

die einen Term für den Innendruck in Benetzungsrichtung, einen Term für den Außendruck entgegen der Benetzungsrichtung, einen Kapillarterm und einen Viskositätsterm beinhaltet. Die numerische Lösung für die Gleichung wird für unterschiedliche Startdrücke gezeigt.

Auch SAUTER et al. (2020) nutzten kommerzielle Software zur Berechnung der Saturierung und des Kapillardrucks eines dreidimensionalen Separatorelements in Abhängigkeit der Benetzung mit unterschiedlichen Elektrolytflüssigkeiten. Als Ergebnis der Simulation wurde gezeigt, dass eingeschlossene Restgasmenen hierbei die gesamte Benetzung des Separators verhinderten.

Publizierte Modellierungen des Befüllprozesses oder der Benetzung basieren auf

- der Lucas-Washburn-Gleichung und ihrer Erweiterungen,
- der LBM,
- qualitativen Ursache-Wirkungen und
- kommerzieller CFD-Software.

2.2.4 Defizite für die Anwendung in der Serienproduktion

2.2.4.1 Messverfahren zur Bestimmung der Benetzung in Lithium-Ionen-Zellen

Für NR, Röntgenstrahlung, Lock-in-Thermographie und Ultraschallmessungen wurden bis jetzt nur rein zweidimensionale Benetzungsanalysen veröffentlicht. Rückschlüsse aus EIS waren sogar nur eindimensional. Wo sich die Elektrolytflüssigkeit in der Tiefe befindet (also in den Poren der Elektrode, in dem Separator oder zwischen Elektrode und Separator), wurde bis jetzt durch kein Verfahren bestimmt. Die Tiefe der Benetzung ist allerdings von hoher Bedeutung, da eine rein oberflächliche Benetzung nicht alle Aktivmaterialpartikel erschließt und die Benetzung deswegen nicht vollständig abgeschlossen sein muss.

Nachteile der NR ergeben sich sowohl aus dem komplexen und teuren Messaufbau als auch aus den begrenzten Zugangsmöglichkeiten zu Neutronenquellen. Des Weiteren werden die Metalle der LIZ sowie des Messaufbaus (z. B. der Befüllanlage) im Strahlengang radioaktiv aktiviert und müssen im Anschluss abklingen. In Kombination mit der Arbeitssicherheit in Bezug auf Strahlenschutz und den sonst hohen Sicherheitsanforderungen ergibt sich eine sehr aufwendige und zeitintensive Messmethode, die sich nicht für den Einsatz in der Produktionsumgebung eignet.

Für das Messverfahren basierend auf Röntgenstrahlung wurde Kontrastmittel benötigt, welches SCHILLING, GÜMBEL et al. (2019) zum Elektrolyt hinzugegeben haben. Bis jetzt fehlt allerdings der Nachweis, dass das Kontrastmittel keinen negativen Einfluss auf das elektrochemische System der Zelle hat, damit

das Messverfahren in der Produktion Verwendung finden kann. Auch die Veränderung des Rheologieverhaltens des Elektrolyts würde das Benetzungsverhalten signifikant beeinflussen, wäre somit für das Messverfahren kritisch und muss noch ausgeschlossen werden. Zusätzlich fehlt auch der Nachweis, dass das Messverfahren auswertbare Bilder für dünne Elektrolytfilme während der Benetzung (und nicht nur für großvolumige Elektrolyt-Ansammlungen während der Dosierung) sowie in großformatigen Zellen liefert. Je dicker die Zelle wird, desto mehr Material muss von der Röntgenstrahlung durchdrungen werden. Da die Massenschwächungskoeffizienten der Materialien für sowohl Substratfolie und Gehäuse (Aluminium und Kupfer) als auch für die KAMs (Eisen, Mangan, Cobalt, Nickel, etc.) im Vergleich zu den Elementen der Elektrolytflüssigkeit hoch sind (SELTZER 1995), ist eine eingeschränkte Eignung des Messverfahrens für großformatige (Hardcase-)Zellen wahrscheinlich.

Bei der Lock-in-Thermografie existiert noch keine Untersuchung zur Auswirkung auf die Produkteigenschaften. Aufgrund der elektrischen Anregung sowie der thermischen Reaktion des Systems muss ausgeschlossen werden, dass die Zelle während der Messung nicht partiell und unter lokal hohen C-Raten²⁷ formiert und beschädigt wird. Zusätzlich wurde der Beweis, dass das Messverfahren die Benetzung nicht beeinflusst (durch bspw. die SEI-Bildung während der Formierung) noch nicht erbracht.

Für die EIS fehlt die Verifikation, dass die Änderung des Spektrums eine Funktion der Benetzung ist und die Betrachtung des Schnittpunkts mit der x-Achse ausreichend als Benetzungskriterium ist.

Die Messung der Benetzung mittels Lock-in-Thermografie, Ultraschall und EIS wurden erst für kleine Zellformate ($C_N < 1\text{Ah}$) gezeigt. Analog zur Röntgenstrahlung ergeben sich auch für die anderen Messverfahren Herausforderungen für größere Zellformate. Das Systemübertragungsverhalten der Zelle ändert sich zu größeren Formaten (durch mehr Masse, größere Weglängen, höhere thermische Trägheit, etc.) und somit müssen Anregungssignale und evtl. auch Auswertungsmethodik geändert werden. Des Weiteren ist bei den drei Verfahren noch nicht publiziert worden, welche Messgeschwindigkeiten möglich sind und ob es sich deswegen um inline-fähige Methoden handelt.

Folglich gibt es bis heute kein inline-fähiges Messverfahren zur zuverlässigen Bestimmung der Benetzung von LIZ. Die publizierten Verfahren sind zwar für die Forschung, maximal für die Entwicklung, aber nicht für die Serienproduktion von LIZ geeignet. Des Weiteren fehlt für alle Verfahren bis auf die NR die Hochskalierung auf industriell relevante Zellformate ($C_N \geq 3\text{Ah}$).

²⁷ROBINSON et al. (2015) nutzten eine Anregungsamplitude, die bereits global 0,85 C entspricht.

2.2.4.2 Charakterisierung der Befüllprozessparameter

Ein Großteil der Untersuchungen in der Literatur beziehen sich auf den Dosierdruck bei entweder modifizierten oder kleinformatigen Zellen mit Versuchsreihen bzw. Probenzahlen im niedrigen einstelligen Bereich, was die statistische Belastbarkeit der Aussagen einschränkt (ROOCH 2014).

Des Weiteren ist der Dosierdruck (als Einzelwert) alleine nicht ausreichend, um die Prozessparameter zu beschreiben. Nach KNOCHE und REINHART (2015) haben sowohl der gesamte Druckverlauf (von Dosierung bis zum Abschluss der Benetzung) als auch die Temperatur und die Dosiermenge einen Einfluss auf den Benetzungsgrad. KNOCHE, ZINTH et al. (2016) konnten allerdings keine signifikanten Unterschiede in der Benetzung bei unterschiedlichen Druckprofilen zeigen, da der Siegelschritt nicht im Unterdruck sondern auf Umgebungsniveau durchgeführt wurde. Somit wirkte keine Druckdifferenz zwischen des LIZ-Innenvolumens und der Umgebung. Darüber hinaus fehlt in der Literatur die Untersuchung des Einflusses sowohl des Druckverlaufs als auch der Temperatur während des Befüllprozesses komplett.

KNOCHE, ZINTH et al. (2016) sowie WEYDANZ et al. (2018) nutzten beide Zgefaltete Stapel, jedoch ergaben sich leicht unterschiedliche Benetzungsverhalten²⁸ durch die Verwendung anderer Gehäusetypen²⁹. Systematische Untersuchungen zum Einfluss des Zellformats auf den Befüllprozess sind allerdings nicht existent, obwohl der Einfluss auf das Benetzungsverhalten für großformatige Zellen erheblich sein kann.

Die Analyse der Auswirkungen der Prozessparameter auf die Zelleigenschaften ist auf die Sensitivitätsanalyse bzgl. der spezifischen Energie von KNOCHE und REINHART (2015) und die spezifische Kapazität über die Lebensdauer von AN et al. (2017) beschränkt. Da AN et al. (2017) nur einlagige Zellen untersuchten, fehlt für großformatige Zellen die Übertragung der Erkenntnisse auf Mehrlagensysteme sowie die Gegenüberstellung mit der spezifischen Energie. Letzteres ist notwendig, da Lebensdauer und spezifische Energie in Bezug auf die Elektrolytmenge in einem Zielkonflikt³⁰ stehen könnten.

Zusammenfassend fehlen in der Literatur die Betrachtung des Einflusses der Zellformate auf das Benetzungsverhalten sowie umfangreiche experimentelle Studien zur Charakterisierung des Einflusses von Druckverlauf, Temperatur und Elektrolytmenge auf die Benetzung. Zudem ist der Einfluss auf die Produkteigenschaften von LIZ unter dem Aspekt der Qualitätsdefinition industriell relevanter Zellen nicht ausreichend beschrieben.

²⁸Unterschiede im Benetzungsverhalten zwischen den beiden Publikationen sind charakterisiert durch eine fehlende Benetzungsrichtung in der Untersuchung von KNOCHE, ZINTH et al. (2016) im Vergleich zu WEYDANZ et al. (2018). Hieraus folgte die Ausbildung einer anderen Benetzungsfrent. Erstere zeigten eine U-Form, wohingegen Letztere eine Rechteckform beobachteten.

²⁹Pouch- (KNOCHE, ZINTH et al. 2016) im Vergleich zu HEV-Zellen (WEYDANZ et al. 2018)

³⁰Mit zunehmender Elektrolytmenge sinkt durch das steigende Gewicht die spezifische Energie der LIZ. Durch die Alterung und die damit verbundene iterative Riss- sowie Neubildung der SEI wird Elektrolytflüssigkeit verbraucht. Fällt die Zelle trocken, ist kein Ionenaustausch mehr möglich. Die Lebensdauer steigt somit für bestimmte Szenarien mit der Elektrolytmenge.

2.2.4.3 Modellierung des Befüllprozesses

Außer dem qualitativen Prozessmodell von KNOCHE (2018) finden sich in der Literatur ausschließlich Modelle, die die Benetzung ohne externe Einflussnahme beschreiben. Somit wird zum Großteil auf die Porenstruktur von Elektrode bzw. Separator oder auf die Eigenschaft der Elektrolytflüssigkeit Bezug genommen.

Sowohl die Lucas-Washburn-Gleichung als auch ihre erweiterte Lösung behalten keine potentiellen Prozessparameter wie bspw. den Druck oder die Temperatur. Deswegen ist eine Parametrisierung der Benetzung über den Penetrationskoeffizienten zwar darstellbar, aber nicht übertragbar. Streng genommen gilt die Gleichung nur für eine eindimensionale Strömung in einer runden und geraden Kapillare rechtwinklig zur Schwerkraft, ohne Druckdifferenzen (durch bspw. Evakuierung) und ohne Anfangsgeschwindigkeiten.

Für die Simulationen basierend auf der LBM wurden als Randbedingungen ein konstanter Druckwert an der Eingangsfläche des Kontrollvolumens angenommen und die Ausgangsfläche des Volumens wurde offen modelliert. Hierfür fehlen allerdings konkrete Werte der Randbedingungen sowie der Bezug zu einstellbaren Prozessparametern. Auch wurde der Nachweis, dass die getroffenen Randbedingungen der Realität entsprechen, noch nicht erbracht worden.

Selbst für das CFD-Modell und die eindimensionale Gleichung nach NEUMANN et al. (2017) wurden die Randbedingungen nicht so gesetzt, dass Prozessparameter implementiert wurden. Für letztere Lösung fehlt auch die Herleitung der Gleichung und deren Verifikation.

Allgemein handelt es sich bei allen publizierten, numerisch berechneten Modellen um rein theoretische Studien, die teilweise Messungen zur Charakterisierung der Stoffeigenschaften durchgeführt haben. Verifikationen oder Validierungen sind noch nicht erbracht.

Das qualitative Prozessmodell basierend auf Ursache-Wirkungen nach KNOCHE (2018) beschreibt, welche Größen sich unterstützend oder hindernd auf die Dosierung und die Benetzung auswirken. Allerdings fehlen die quantitativen Zusammenhänge. Hierzu zählen wie (linear, quadratisch, logarithmisch, etc.) und wie stark der Einfluss einer solchen Größe ausfällt. Es fehlt folglich der Zusammenhang, welche Größe die Dosierung sowie die Benetzung effizient beeinflusst und wie groß die zu erwartende Änderung ausfällt.

Zusammenfassend beschreibt die (erweiterte) Washburn-Gleichung einen Spezialfall, der nicht auf den industriellen Befüllprozess anwendbar ist. Des Weiteren sind vorhandene numerische Modelle weder experimentell validiert noch verifiziert. Somit ist ein Modell, welches quantitativ beschreibt, wie die Dosierung und Benetzung beeinflusst werden können, ohne Produkt- bzw. Komponenteneigenschaften zu ändern, nicht existent.

Kapitel 3

Kumulative Darstellung der hinterlegten Publikationen

3.1 Definition der Teilziele und Integration der Publikationen

Basierend auf den Defiziten des Stands der Forschung ergibt sich die Zielsetzung dieser Arbeit, industrielle Anwender zu befähigen, den Befüllprozess großformatiger LIZ in Bezug auf Zeit, Kosten und Produktqualität zu verbessern.

Diese Zielsetzung konkretisiert sich in den folgenden TZs:

- TZ1 Verifikation des EIS-basierten Messverfahrens und quantitative Validierung zur Absicherung der Reproduzierbarkeit
- TZ2 Übertragung von Befüllprozess und Messverfahren auf großformatige Zellen
- TZ3 Charakterisierung des Einflusses der Prozessparameter Druckverlauf, Temperatur und Dosiermenge auf die Benetzung und die Produkteigenschaften
- TZ4 Modellierung der Benetzung in Abhängigkeit der Prozessparameter sowie der Impedanz von LIZ während der Benetzung

Die TZ werden durch die Publikationen (Ps)

- P1 *Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Measurement Method for the Wetting Degree of Lithium-Ion Cells* (GÜNTER et al. 2018),
- P2 *Influence of the Electrolyte Quantity on Lithium-Ion Cells* (GÜNTER, BURGSTALLER et al. 2019),
- P3 *Influence of the Cell Format on the Electrolyte Filling Process of Lithium-Ion Cells* (GÜNTER, RÖSSLER et al. 2019),

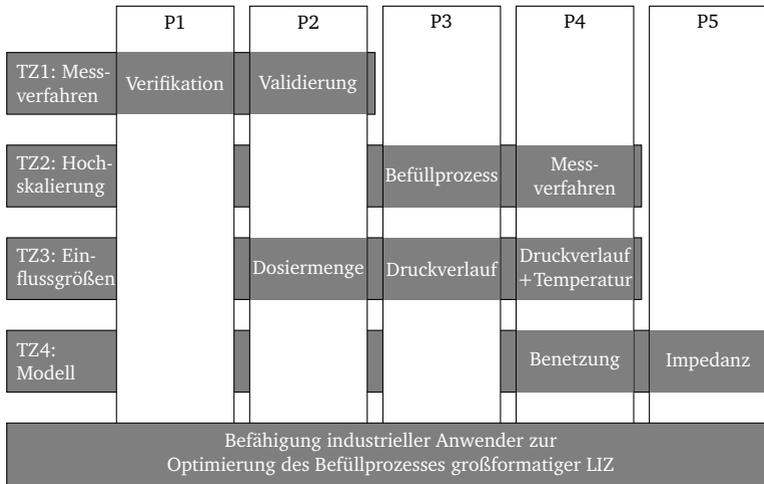


Abbildung 3.1: Integration der Publikation (P) zur Erreichung der Teilziele (TZ), die zur Zielsetzung der Dissertation führen

P4 *Influence of Pressure and Temperature on the Electrolyte Filling of Lithium-Ion Cells: Experiment, Model and Method* (GÜNTER, KEILHOFER, RAUCH et al. 2022) und

P5 *Wetting and Inductivity in the Impedance Behavior of Large Lithium-Ion Cells* (GÜNTER, KEILHOFER, BÖHM et al. 2022)

adressiert, die in den nächsten Unterabschnitten zusammengefasst werden.

Einen Überblick über die Zuordnung von TZ und P stellt Abbildung 3.1 dar. Die Zuordnung der Publikationen zu den Teilzielen ist Resultat eines möglichst effizienten Versuchsplans. Pouch-Zellen, welche einfacher in der Herstellung sind, wurden zur Verifikation (P1) und Validierung (P2) des Messverfahrens genutzt. Im Anschluss wurde der Prozess (P3) und das Messverfahren (P4) auf größere Zellformate skaliert, um die industrielle Relevanz sicherzustellen. Parallel wurden die Versuche zur Charakterisierung der Prozessparameter Dosiermenge (P2), Druck (P3 sowie P4) und Temperatur (P4) genutzt. Nicht nur sind die Erkenntnisse der frühen Publikationen in die Versuchsplanung der nachfolgenden Publikationen geflossen, sondern resultieren auch in jeweils einem Modell, welches die Benetzung (P4) bzw. die Impedanz (P5) der Zelle beschreibt.

Die Publikationen, auf denen diese Dissertation basiert, sind in der Zusammenarbeit mit Studierenden und anderen Wissenschaftlern entstanden. Der Autor der vorliegenden Doktorarbeit war jedoch als Erstautor bei der Erstellung aller fünf eingebundenen Veröffentlichungen federführend. Hierbei hat der Autor

sowohl bei der Konzeption der Veröffentlichungen, bei der Erarbeitung der Ergebnisse als auch bei der Ausarbeitung der Publikationen den größten Anteil beigetragen. Der Anteil des Autorenbeitrags entspricht damit bei jeder Publikation (von P1 bis P5) mindestens der absoluten Mehrheit. Die Co-Autoren und Autoren sind auf den Publikationen, gemäß gängiger wissenschaftlicher Praxis, entsprechend ihrer Beitragsanteile sortiert und genannt.

Vom Autor betreute Studienarbeiten, die mittelbar sowie unmittelbar zur Entstehung der Publikationen beigetragen haben (bspw. auch durch Erkenntnisse, die dann zur Abkehr von Ideen/Konzepten geführt haben), werden im Anhang A aufgeführt. Weitere Veröffentlichungen des Autors dieser Arbeit sind in Anhang B aufgelistet.

3.2 Einführung in die elektrochemische Impedanzspektroskopie als Messmethode für den Benetzungsgrad von Lithium-Ionen-Zellen (P1)

Für die Publikation *Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Measurement Method for the Wetting Degree of Lithium-Ion Cells* (GÜNTER et al. 2018) wurden mehrlagige Pouch-Zellen während des Befüllprozesses parallel mit NR und mit EIS gemessen, um die EIS als indirektes Messverfahren für die Benetzung von LIZ zu qualifizieren.

Für die Messungen wurden zwei Zellen gebaut. Die (einseitige) Elektrodenfläche der Graphit-Anode betrug $104 \times 76 \text{ mm}^2$ und der NCM-Kathode $101 \times 73 \text{ mm}^2$. Um die Messwerte vergleichen zu können, wurde ein unterschiedliches Benetzungsverhalten der Zellen realisiert, indem für eine LIZ durch Laserstrukturierung künstliche Benetzungskanäle³¹ in die beidseitig beschichteten Elektroden eingebracht wurden. Im Anschluss wurden aus je fünf Anoden, vier Kathoden und dem Separator der ESV Z-gefaltet. Kommerzielle Elektrolytflüssigkeit wurde bei einem Absolutdruck von 50 mbar in die Zellen dosiert und diese versiegelt. Danach erst wurde die Befüllkammer belüftet und der Zustand für 90 min beibehalten, sodass zwischen Umgebung und ESV eine Druckdifferenz während der Benetzung herrschte. Während des gesamten Prozesses wurden NR-Aufnahmen und EIS-Messungen durchgeführt sowie die Leerlaufspannung der Zellen gemessen. Die NR-Bilder wurden ihren Aufnahmezeitpunkten zugeordnet und hinsichtlich des Benetzungsgrads ausgewertet. Für die Auswertung der EIS wurde der Schnittpunkt des Spektrums mit der Realachse (im Nyquist-Diagramm) als *High Frequency Resistance* (HFR) definiert und über der Zeit aufgetragen.

Die NR-Messungen zeigten, dass die Zelle mit strukturierten Elektroden schon nach 15 min eine vollständige Benetzung aufwies, wohingegen die ESV-Fläche der unstrukturierten Zelle nach 90 min zu ca. 82 % benetzt war und sich noch änderte. Die EIS-Spektren konvergierten über der Zeit zu niedrigeren Realwerten und zu höheren Imaginärwerten. Hierbei zeigten die EIS-Spektren der strukturierten Zelle eine deutlich schnellere Konvergenz im Vergleich zu denen der unstrukturierten Zelle. Eine Gegenüberstellung von Benetzungsgrad und HFR für die beiden Zellen zeigte, dass die beiden Messwerte miteinander korrelieren. Mit steigender Benetzung sank der HFR. Konvergierte der Benetzungsgrad, konvergierte auch der HFR. Folglich ließ sich der Zusammenhang $\text{HFR} \propto A_{\text{wet}}^{-1}$ nach WU et al. (2004) belegen. Zum direkten Vergleich der Zellen wurde der HFR nach der Zeit abgeleitet, um ungewollte Einflüsse auf die Absolutwerte durch bspw. die Strukturierung auszuschließen und nur die Änderung des HFR und damit die Konvergenz- bzw. Benetzungsgeschwindigkeit darzustellen. Die-

³¹Für Details wird auf die Publikation von HABEDANK et al. (2019) verwiesen.

se erreichte deutlich schneller null für die strukturierte Zelle und signalisierte damit ein Ende der Benetzung. Die Leerlaufspannung der Zellen bewegte sich zu Beginn der Benetzung im Bereich um $0 \pm 0,34$ mV und konvergierte mit der Zeit gegen null, obwohl die Zelle fortlaufend gemessen und damit elektrisch angeregt wurde. Somit konnte eine frühzeitige Formierung oder elektrochemische Beeinflussung der Zelle durch das Messverfahren ausgeschlossen werden.

Durch die experimentelle Verifikation des Zusammenhangs zwischen Benetzung und Impedanz der LIZ und somit des Messverfahrens zur Bestimmung der Benetzung mittels EIS belegt P1 die teilweise Erreichung des TZ1: die Verifikation des EIS-basierten Messverfahrens.

3.3 Einfluss der Elektrolytmenge auf Lithium-Ionen-Zellen (P2)

In der Publikation *Influence of the Electrolyte Quantity on Lithium-Ion Cells* (GÜNTER, BURGSTALLER et al. 2019) wird der Einfluss des Prozessparameters Elektrolytmenge sowohl auf die Benetzung großformatiger LIZ als auch auf die Zelleigenschaften und somit die Produkteigenschaften betrachtet.

Für die Messungen wurden 28 Pouch-Zellen gebaut. Die (einseitige) Elektrodenfläche der Graphit-Anode betrug $104 \times 76 \text{ mm}^2$ und der NCM-Kathode $101 \times 73 \text{ mm}^2$. Die Z-gefalteten Stapel bestanden (alternierend und durch einen Separator getrennt) aus 13 Anoden und 12 Kathoden, die beidseitig beschichtet waren. Entlang der Zellmontage wurde das Zwischenprodukt nach jedem Prozessschritt gewogen. Die Zellen wurden im Unterdruck bei 80 mbar dosiert, gesiegelt und danach an Umgebungsdruck mit EIS während der Benetzung gemessen. Für die Dosierung wurde der Volumenfaktor ν von 0,6 bis 1,8 in 0,2-Schritten variiert, um Zellen mit unterschiedlicher Elektrolytmenge zu erhalten. Anschließend wurden die Zellen formiert, entgast, gewogen und getestet. Nach Formierung, Entgasen und Lebensdauererprobung wurden jeweils fünf EIS-Spektren bei SOC=0 % aufgenommen. Der Lebensdauererprobung bestand aus insgesamt 1040 Zyklen. Die Zellen wurden dabei einmal mit 0,1 C und mit 0,5 C sowie 50-mal mit 1 C beansprucht. Diese Sequenz wurde 20-mal wiederholt. Das Laden wurde im CCCV- und das Entladen im CC-Modus durchgeführt. Der HFR wurde analog zu GÜNTER et al. (2018) ausgewertet (P1).

Die Massentwicklung zeigt, wie für großformatige Zellen der Anteil von NCM, welches das Lithium der Zelle enthält, über die Montageprozesse hinweg reduziert wird und wie der Befüllprozess diesen Anteil durch die Elektrolytmenge beeinflusst. Die EIS-Messungen während der Benetzung gaben signifikante Unterschiede des HFR über der Zeit für unterschiedliche Elektrolytmengen wieder. Für Volumenfaktoren $\nu < 1$ konvergierte der HFR nicht zeitlich, sondern stieg wieder nach Erreichen eines Minimalwertes an. Auch die Ableitung des HFR zeigte, dass für diese Zellen im Gegensatz zu den Zellen mit $\nu \geq 1$ die Benetzung noch nicht abgeschlossen war. Das Minimum im HFR-Verlauf wurde als der Zeitpunkt vermutet, ab dem die Benetzungsfront nicht mehr mit Elektrolyt versorgt wird, sodass es kein homogenes Nachströmen an Elektrolytflüssigkeit mehr gab. In diesem Augenblick herrschte eine ausreichende Benetzung bis zur Benetzungsfront. Die benetzte Fläche des Separators war dabei elektrisch parallel geschaltet zur komplett unbenetzten Fläche. Der Anstieg des HFR wurde als eine anschließende Umverteilung innerhalb der porösen Körper interpretiert, die aufgrund der geringen Elektrolytmenge darin resultierte, dass es nicht ausreichend benetzte Poren gab. Mit ausreichend Zeit ergab sich folglich eine nicht ausreichend, aber homogen benetzte Fläche. Für Zellen mit $\nu \geq 1$ war ein sinkender Konvergenzpunkt des HFR mit steigender Elektrolytmenge zu beob-

achten. Die ersten drei Zyklen des Lebensdauertests wurden genutzt, um die spezifischen Kapazitäten und die spezifischen Energien der Zellen in Abhängigkeit von den Volumenfaktoren und für verschiedene C-Raten gegenüberzustellen. Es wurde gezeigt, dass mit steigender Elektrolytmenge die Kapazität zuerst steigt und schließlich konstant bleibt. Im Gegensatz dazu sank die spezifische Energie mit steigender Elektrolytmenge. Der Einfluss der C-Rate wurde stärker für niedrige Elektrolytmengen und blieb ab $\nu \geq 1,2$ gleich. Unabhängig von der C-Rate zeigten die Zellen mit $\nu \geq 1,4$ die höchste spezifische Entladekapazität über die Lebensdauer. Es wurde angenommen, dass Zellen mit einer kleineren Dosiermenge nicht genügend Elektrolyt zur Verfügung haben und durch Alterung und wiederholte SEI-Bildung austrocknen. Für Zellen mit einem höheren Faktor wurde in Anlehnung an QIAN et al. (2016) vermutet, dass ein Überschuss des Elektrolytadditivs Vinylencarbonat (VC) für den Kapazitätseinbruch verantwortlich war³². Zusätzlich wurde gezeigt, wie die Spannungskurve über der Kapazität sich mit der Alterung veränderte. Auch wurde über die Lebensdauer gezeigt, wie sich der CV-Anteil der Ladungsmenge in Abhängigkeit des Volumenfaktors änderte. Als relative Größe unabhängig von dem Lithium-Verlust wurde der CV-Anteil als Indikator für das Trockenfallen der LIZ gezeigt. Der CV-Anteil stieg mit abnehmendem Volumenfaktor und zunehmender Zykluszahl und besonders stark war der Effekt für hohe C-Raten zu beobachten. Für LIZ mit $\nu < 1,4$ war der HFR nach der Benetzung geringer als nach der Formierung. Den höchsten HFR hatten die Zellen nach dem Lebensdauertest. Für LIZ mit $\nu \geq 1,4$ war der HFR nach dem Lebensdauertest zwar höher als nach der Benetzung, aber die geringsten HFR wurden nach der Formierung gemessen. Es wird vermutet, dass für diese Zellen genügend Elektrolyt zur Verfügung stand, um nicht nur die Poren vollständig zu benetzen, sondern auch die SEI zu bilden. Signifikante Unterschiede des HFR nach Formierung und nach Entgasen konnten nicht gemessen werden, was dafür spricht, dass keine größeren Gasblasen zwischen den Lagen des ESV entfernt wurden.

Die in P2 veröffentlichte Untersuchung von 28 Zellen mit Dosierunterschieden von teilweise 1,75 ml hat die quantitative Validierung zur Absicherung der Reproduzierbarkeit von TZ1 adressiert, da reproduzierbare Messergebnisse mit signifikanten Unterschieden zwischen den Messreihen erreicht wurden. Der beschriebene Zusammenhang zwischen Dosiermenge und Zelleigenschaften charakterisiert entsprechend TZ3 den Einfluss der Prozessparameter auf die Benetzung und die Produkteigenschaften. Spezifische Energie, Kapazität, Innenwiderstand und Lebensdauer sind hierbei als maßgebliche Eigenschaften des Produkts beschrieben und auch der Einfluss auf die Benetzung ist dargestellt.

³²VC kann im Überschuss zu einer übermäßigen CEI-Bildung führen, die Lithium bindet und dadurch die Kapazität der LIZ reduziert.

3.4 Einfluss des Zellformats auf die Elektrolytbefüllung von Lithium-Ionen-Zellen (P3)

Die Publikation *Influence of the Cell Format on the Electrolyte Filling Process of Lithium-Ion Cells* (GÜNTER, RÖSSLER et al. 2019) stellt eine Analyse der format-abhängigen Zellarchitektur mit Bezug zum Befüllprozess vor und vergleicht NR-Messungen verschiedener LIZ zur qualitativen Charakterisierung des Einflusses des Zellformats auf Dosierung und Benetzung.

Die Untersuchung basierten für Pouch-Zellen sowie Z-gefaltete Stapel auf den experimentellen Daten aus P1 (GÜNTER et al. 2018). Für Aussagen bezüglich Hardcase-Zellen und Wickel wurde eine *Plug-in Hybrid Electric Vehicle* (PHEV) 1-Zelle³³ befüllt und während des Prozesses mit NR gemessen. Die Elektroden der PHEV1-Zelle waren beidseitig beschichtet. Der ESV wurde aus einer $145 \times 4130 \text{ mm}^2$ Graphit-Anode und einer $139 \times 3785 \text{ mm}^2$ NCM-Kathode mit zwei Separatoren flachgewickelt, an die Deckelbaugruppe geschweißt und in das Hardcase-Gehäuse eingesetzt.

Zur automatisierten Umsetzung des Befüllprozess wurde eine mobile Befüllanlage gebaut, die die Hardcase-Zellen für den Prozess an einen festen Befüllstutzen konzentrisch zur Befüllöffnung presste. Die Anlage fasste ein Modul, welches den Elektrolyt vor der Dosierung temperieren konnte und verfügte über zwei Drucksensoren, um sowohl den Druck in der Zelle als auch in der Umgebung messen zu können.

Die Vorbereitung des Befüllprozesses bestand aus Evakuieren und Spülen mit Schutzgas. Die Zelle wurde auf 500 mbar evakuiert. Über stufenweise Druckerhöhung (bis zum Umgebungsdruck) wurde in vier Schritten Elektrolyt dosiert. Die Benetzung zwischen den Dosierschritten wurde auf 40 min gesetzt. Im letzten Benetzungsschritt wurde die Zelle zur Stimulation acht Druckwechselzyklen von Umgebungsdruck bis 500 mbar ausgesetzt. Nach vollständiger Benetzung wurde die Zelle abschließend belüftet.

Die Architektur des Zellformats wurde für die Analyse in Gehäuse, ESV und Anordnung unterteilt. Das Gehäuse fasst Formstabilität (Pouch vs Hardcase), Geometrie (rund, prismatisch, etc.) und Befüllöffnungen (Anzahl, Größe, etc.) zusammen. Der ESV (Wickel, Stapel, etc.) wird durch den Montageprozess definiert und die Anordnung beschreibt die Relation von Gehäuse zu ESV, was u. a. Auswirkungen auf das Leervolumen und die Orientierung zur Schwerkraft hat. Die NR-Bilder zeigten, dass die Anzahl der Raumrichtungen, in der die oberflächliche Benetzung stattfinden kann, durch den ESV vorgegeben ist. Da die Metallsubstratfolie der Elektroden impenetrabel für die Elektrolytflüssigkeit ist, beeinflusst der Assemblierungsprozess des ESV die Benetzung. Die Stapel hatten zwei freie Achsen, entlang derer die Benetzung stattgefunden hat. Der Wickel zeigte nur eine freie Benetzungsachse. Die Elektrolytansammlung im Leervolu-

³³Das PHEV-Format ist nach *DIN 91252* (2016) genormt.

men nach dem Dosieren gab die resultierenden Benetzungsrichtungen³⁴ entlang der Achsen vor. So zeigte die PHEV1-Zelle zwei (symmetrische) Benetzungsrichtungen und die Pouch-Zelle wurde aus drei (von vier möglichen) Richtungen benetzt, da oberhalb des Stapels sich keine Elektrolytflüssigkeit ansammelte. Hieraus ergab sich sowohl der Zusammenhang zwischen Anordnung des ESV zum Leervolumen als auch zur Schwerkraft, weil diese die Position der Elektrolytflüssigkeit im Leervolumen des Gehäuses nach dem Dosieren bestimmt. Die Messung des Benetzungsgrades zeigte auch, dass eine Stimulation der LIZ durch Druckwechselzyklen während der Benetzung keinen positiven Einfluss hatte. Das Elektrolyt wurde durch den Unterdruck von der Benetzungsfront zurück in Richtung Befüllöffnung gesaugt. Ein Vorteil für die Benetzung wurde nur für Zellformate vermutet, bei denen der Unterdruckzyklus dafür sorgt, dass die Elektrolytflüssigkeit entlang der zu benetzenden Fläche gezogen wird (wie z. B. bei aufrecht stehenden Rundzellen). Zudem wurden die Zellformat-Eigenschaften gegenübergestellt und im Hinblick sowohl auf die Prozessdauer (durch Anlagen-Belegungs- und Benetzungszeit) als auch auf den Prozessaufwand evaluiert. Ein flexibles Gehäuse ist vorteilhaft aufgrund der Dosierung in einem Schritt im Vergleich zu Hardcase-Zellen mit hoher Volumenausnutzung des ESV, die in mehreren Schritten mit Elektrolyt dosiert werden müssen. Stapel wurden gegenüber Wickel positiv bewertet, da eine Benetzungsachse mehr zur Verfügung steht und somit die Benetzungsstrecke verkürzt werden kann. Gleiches gilt für alle Anordnungen, die mehr Benetzungsrichtungen ermöglichen.

P3 beschreibt den Einfluss des Zellformats auf den Befüllprozess und stellt mit der Übertragung des Befüllprozesses auf großformatige Zellen die teilweise Erreichung von TZ2 dar. Auch wird durch die Messung von Druckverlauf und Benetzung der Einfluss der Prozessparameter gemäß TZ3 charakterisiert.

³⁴Pro Achse sind maximal zwei Richtungen möglich.

3.5 Einfluss von Druck und Temperatur auf die Elektrolytbefüllung von Lithium-Ionen-Zellen: Modell und Methode (P4)

P4 *Influence of Pressure and Temperature on the Electrolyte Filling of Lithium-Ion Cells: Experiment, Model and Method* (GÜNTER, KEILHOFER, RAUCH et al. 2022) beschreibt die Herleitung einer Gleichung zur Bestimmung der Benetzung in Abhängigkeit der Zeit und der Prozessparameter. Das Modell, basierend auf der Steighöhe von Flüssigkeit in einer Kapillare, wird anhand von NR-Experimenten unter Variation von Druck und Temperatur validiert. Die Erkenntnisse fließen in eine Methode zur Prozessauslegung ein.

Durch die Erkenntnisse aus P3 (GÜNTER, RÖSSLER et al. 2019) über die Benetzungsrichtungen in verschiedenen Zellformaten wurde die Modellvorstellung einer ansteigenden Flüssigkeitssäule in einer Kapillare von FRIES (2010) erweitert und an die Benetzung von LIZ angepasst. Die Kapillare wurde am oberen Ende verschlossen, um Gaseinschlüsse und Gasgedruck modellieren zu können, sowie gewunden und senkrecht zur Schwerkraft modelliert. Somit entspricht der Weg der Flüssigkeit x in der Kapillare einer Seite der symmetrischen Elektrolytbenetzung einer PHEV1-Zelle mit Beschichtungsbreite l . Aus der Impulsgleichung der ansteigenden Flüssigkeitssäule in der Kapillare von FRIES (2010) (Gleichung 2.22) wurde folglich:

$$\ddot{x} = \left(\lambda \frac{2\sigma \cos(\theta)}{r_R} + p_o - p_{i,0} \frac{\tau l}{\tau l - 2x} \frac{T}{T_0} - \left(2 \frac{\eta}{r_R} + 8 \frac{\eta}{r_R^2} x \right) \dot{x} - \frac{23}{24} \rho \dot{x}^2 \right) \cdot \left(\frac{11}{12} \rho r_R + \rho x \right)^{-1} \quad (3.1)$$

Da $p_{i,0}$ den Anfangsdruck innerhalb der Kapillare und p_o den Druck außerhalb der Kapillare darstellt, konnten mit diesem Modell der Druckverlauf und somit auch der Evakuierungsdruck und der Dosierdruck berücksichtigt werden. Des Weiteren ist die Gastemperatur sowohl initial als T_0 als auch fortlaufend als T inkludiert. Die Viskosität als Stoffeigenschaft der Elektrolytflüssigkeit konnte in Abhängigkeit von der Temperatur $\eta(T)$ im Modell berücksichtigt werden.

Für die Experimente wurden 23 PHEV1-Zellen über die mobile Befüllanlage mit Elektrolytflüssigkeit befüllt. Zelltyp und Befüllanlage waren dabei analog zu P2 und P4.

Die Benetzung von 13 PHEV1-Zellen wurden mittel NR gemessen. Die Vorbereitung des Befüllprozesses bestand aus Evakuieren, Spülen mit Schutzgas und dem Vortemperieren von Zellen und Elektrolyt. Die Zellen wurde dann auf einen Evakuierungsdruck gebracht. Über die Erhöhung des Drucks wurde in zwei Schritten Elektrolyt dosiert. Während der Benetzungsphasen waren die Zellen verschlossen und wurden nach ca. 210 min belüftet. In einem teilfak-

toriellen Versuchsplan wurden bei einem Evakuierungsdruck von 45 mbar und 380 mbar die Dosiertemperatur von 0 °C bis 50 °C und der Dosierdruck von 300 mbar bis 2050 mbar variiert.

Da eine Temperierung der Zellen während der NR nicht möglich war³⁵, wurden die zehn restlichen Zellen zur Ermittlung des Temperatureinflusses während der Benetzung mit EIS gemessen. Die Vorbereitung des Befüllprozesses bestand wieder aus Evakuieren, Spülen mit Schutzgas und dem Vortemperieren von Zellen und Elektrolyt. Die Zellen wurden bis auf 65 mbar evakuiert. Der erste Dosierdruck lag bei 300 mbar und der zweite Dosierdruck wurde gleich dem Umgebungsdruck von 980 mbar gesetzt. Insgesamt 90 mL Elektrolyt wurde in den zwei Schritten dosiert. Für die zweite Benetzungsphase wurden die offenen Zellen in einer Temperierkammer für 210 min gemessen. Untersucht wurden jeweils (konstante und gleiche) Dosier- und Benetzungstemperaturen von 10 °C bis 40 °C in 10 °C-Schritten. Im Anschluss wurden die Zellen noch formiert, um die elektrochemischen Kennwerte und mögliche negative Auswirkungen der Temperatur auf die Produkteigenschaften zu bestimmen.

Als Ergebnis zeigten die NR-Bilder die Abhängigkeit der Benetzung großformatiger Zellen mit einer Kapazität von 22 Ah über einen weiten Bereich der Prozessparameter Druck und Temperatur. Ein niedriger Evakuierungsdruck und erster Dosierdruck sowie ein hoher zweiter Dosierdruck wirkten sich beschleunigend auf die Benetzung der Zellen aus. Ab einem Dosierdruck von über 1750 mbar im zweiten Schritt wurde die Benetzung allerdings behindert. Zusätzlich war die Tendenz einer schnelleren Benetzung mit höheren Dosiertemperaturen zu erkennen. Diese war allerdings nicht signifikant. Auch konnte parallel zur Benetzung eine Abnahme des Zelldrucks gemessen werden. Der Druck stagnierte mit der Zeit, was bei manchen Zellen zu einem Stillstand der Benetzung unterhalb eines Benetzungsgrades von 100 % führte. Beim Belüften dieser Zellen setzte die Benetzung sich wieder sprunghaft fort.

Der Zusammenhang zwischen der makroskopischen Benetzung³⁶ \bar{x} der NR-Bilder und der Distanz in der Kapillare des Modells wird durch das Verhältnis $x = \tau \bar{x}$ beschrieben. Durch die Anpassung der geometrischen Parameter von Radius r_R und Tortuosität τ des Modells konnte dieses anhand der NR-Daten erfolgreich für die Benetzung der PHEV1-Zelle parametrisiert werden. Das Modell gab hierbei über beide Dosier- und Benetzungsphasen sowie über das Belüften das Benetzungsverhalten der Zelle wieder. Somit konnte die Benetzung im Hinblick auf die Prozessparameter und die physikalischen Effekte erklärt werden. Es wurde gezeigt, dass der Druck, bei dem der Elektrolyt in die Zelle dosiert wird, die Restgasmenge in den Poren und damit $p_{i,0}$ bestimmt. Dieses Gas wirkt der Benetzung entgegen. Ein niedriger Evakuierungs- bzw. erster Dosierdruck führt zu einer geringen Gasmenge und damit zu einer schnelleren Benetzung. Wird der Druck anschließend auf ein höheres Niveau angehoben, beschleunigt sich die Benetzung. Der Außendruck p_o wirkt hierbei als treibende Kraft. Ein zu

³⁵Ein Temperierungsmodul im Strahlgang würde die Transmission beeinflussen.

³⁶Hiermit ist die oberflächliche Benetzung auf der äußeren Schicht der Elektroden bzw. des Separators gemeint.

hoher Druck wirkt sich jedoch negativ aus, da er die Schichten komprimiert und die Benetzung behindert (sodass die geometrischen Parameter r_R und τ angepasst werden müssen). In einem geschlossenen System nimmt der Außendruck im Zellgehäuse mit zunehmender Benetzung nach dem idealen Gasgesetz ab. Das parametrisierte Modell wurde auch für eine Prognose der offenen Benetzung bei unterschiedlichen Temperaturen genutzt. Das Modell und die Messungen zeigten, dass bei einer offenen Benetzung ausreichend Gas nachströmt und p_o dem Umgebungsdruck entspricht, sodass kein Unterdruck in der Zelle entsteht. Sowohl die Prognose als auch die EIS-Messungen zeigten eine signifikant schnellere Benetzung mit höheren Temperaturen. Diese reduzieren die viskosen Reibungsverluste, da η mit steigender Temperatur abnimmt und die Reibungsterme verringert. Somit wird die Benetzung deutlich unterstützt. Zusätzlich konnten keine negativen Auswirkungen der untersuchten Temperaturen oder Drücke auf die Kapazität mit 22 ± 0.3 Ah, die Energiedichte mit 293 ± 4 WhL⁻¹ oder die spezifische Energie mit 138 ± 2 Whkg⁻¹ festgestellt werden. Die Standardabweichung aller zehn getesteten Zellen lag für alle Kennwerte unter 1.5 % und es gab keine signifikanten Unterschiede zwischen den Versuchsreihen. Für die Methode zur Auslegung des Prozessdesigns wurde jedoch darauf hingewiesen, dass Druck und Temperatur in Abhängigkeit von der verwendeten Elektrolytflüssigkeit zu wählen ist. Ein zu tiefer Evakuierungsdruck führt zum Sieden, eine zu tiefe Temperatur führt zur Entmischung und eine zu hohe Temperatur führt zur Zersetzung der Elektrolytflüssigkeit, weshalb die Stoffeigenschaften der Elektrolytmischung maßgeblich sind.

P4 beschreibt die ersten Messungen von PHEV1-Zellen mit EIS während der Benetzung und damit die Übertragung des Messverfahrens auf großformatige Zellen gemäß TZ2. Die umfangreiche Variation der Parameter trugen zur Erreichung von TZ3 bei, indem der Einfluss des Druckverlaufs und der Temperatur auf die Benetzung und die Produkteigenschaften charakterisiert wurde. Um die Einflüsse zu beschreiben, wurde entsprechend TZ4 die Benetzung in Abhängigkeit der Prozessparameter modelliert.

3.6 Das Impedanzverhalten von Lithium-Ionen-Zellen bei der Benetzung mit Elektrolytflüssigkeit (P5)

In P5 *Wetting and Inductivity in the Impedance Behavior of Large Lithium-Ion Cells* (GÜNTER, KEILHOFER, BÖHM et al. 2022) wird ein Ersatzschaltbildmodell für großformatige LIZ vorgestellt. Anhand des Modells und Experimenten wird eine Methode zur detaillierten Auswertung der Benetzung von hochkapazitiven Vollzellen gezeigt, ohne die Benetzung zu visualisieren.

Für die Experimente wurden analog zu P3 und P4 drei PHEV1-Zellen gebaut und mit der mobilen Befüllanlage befüllt. Die Vorbereitung des Befüllprozesses bestand aus Evakuieren und Spülen mit Schutzgas. Die Zellen wurden bis auf 65 mbar evakuiert. Der erste Dosierdruck lag bei 300 mbar und der zweite Dosierdruck wurde gleich dem Umgebungsdruck von 980 mbar gesetzt. Insgesamt 90 mL Elektrolyt wurde in den zwei Schritten dosiert. Für die zweite Benetzungsphase wurden die Zellen offen bei 20 °C für 210 min mit EIS gemessen. Zusätzlich wurde aus den gleichen Elektroden wie in den PHEV1-Zellen jeweils vier symmetrische³⁷ Swagelok-Zellen³⁸ und sechs Swagelok-Vollzellen mit Referenzelektroden gebaut, um sowohl den Einfluss der einzelnen Elektroden als auch der Hochskalierung zu untersuchen. Die Elektroden wurden für die Swagelok-Zellen (einseitig) entschichtet und auf die Folien-Fläche von $0,25 \pi \times 10,95^2 \text{ mm}^2$ ausgestanzt. 60 μL Elektrolytflüssigkeit wurde während der Montage direkt auf die Fläche von Elektroden und Separatoren dosiert, sodass die oberflächliche Benetzung bereits mit dem Zusammenbau abgeschlossen war. Die Zellen wurden nach Zusammenbau 24 h mit EIS gemessen.

Im Anschluss wurden alle Zellen formiert und getestet, um die elektrochemischen Kennwerte zu bestimmen.

In Anlehnung an das TLM von LANDESFEIND et al. (2017) für eine Elektrode kombiniert mit einem Separator (siehe Gleichung 2.37) wurde ein Ersatzschaltbild für eine Vollzelle mit zwei verschiedenen Elektroden, einem Separator und induktiven Elementen für die externen Kontakte modelliert. Das Ersatzschaltbild konnte für die symmetrischen Swagelok-Zellen parametrisiert werden, da in den Zellen die Elektroden zu gleichen Teilen zum Impedanz-Spektrum beitragen. Es wurde eine Methode zur Bestimmung der Benetzung der Zellen entwickelt. Aus der gemessenen Impedanz wurden hierfür der Separator- und Porenwiderstand in Abhängigkeit der Zeit herausgerechnet (siehe Gleichung 3.2). Das Modell zeigte, dass, obwohl die oberflächliche Benetzung bereits abschlos-

³⁷Zellen, die mit zwei Anoden bzw. zwei Kathoden gebaut werden, werden im Gegensatz zu Vollzellen als symmetrische Zellen bezeichnet. (CHEN et al. 2001)

³⁸Bei Swagelok- bzw. T-Zellen handelt es sich um Laborzellen, in denen die Elektroden in einem verschraubbaren Gehäuse gelagert und ausgerichtet werden. Diese Zellen erlauben die Verwendung einer dritten Elektrode mit definiertem Potential gegenüber Lithium. Über diese Referenzelektrode können die Potentiale der Anode und Kathode getrennt voneinander gemessen werden. (SOLCHENBACH et al. 2016)

sen war, die Porenbetzung $R_{p_0}(t)$ der Kathoden noch 16 h und der Anoden der Swagelok-Zellen ca. 24 h dauerte. Die höher gemessene Tortuosität der Anode ($\tau_A > \tau_K$) konnte als ein Grund für die schlechtere Benetzbarkeit identifiziert werden.

Da das Modell für Vollzellen ohne Referenzelektroden zu viele Parameter für eine eindeutige Parametrisierung mittels Impedanzspektrum hat, wurde es vereinfacht. Die beiden TLM, die den Porenwiderstand beschreiben, wurden zu einer superponierten Elektrode zusammengefasst. Es wurde berechnet, dass der damit verbundene Fehler für ähnliche Elektroden unter 5 % bleibt. Zur Validierung wurde basierend auf den Modellparametern R_{p_0} , K_{DT} und α_{DT} der symmetrischen Zellen (jeweils für Anode und Kathode) die Vollzelle modelliert und mit experimentellen Messungen verglichen. Sowohl das Modell mit zwei Elektroden als auch das Modell mit nur einer superponierten Elektrode im Ersatzschaltbild hatten im Vergleich zur experimentellen Messung einen Fehler von 4.1 % und 4.3 %.

Zwar ist eine Unterscheidung zwischen den Elektroden ohne spezifisches Wissen über die Einzelelektroden nicht möglich, jedoch konnten nun Vollzellen ohne Referenzelektrode nach

$$\begin{aligned} \underline{Z}_{\text{wetting}}(t) &= \underline{Z}(t) - \underline{Z}_{\text{Kon}} - \underline{Z}_L \\ &= R_S(t) + \frac{\sqrt{R_{p_0}(t) (K_{DT}(t) (j\omega)^{\alpha_{DT}})^{-1}}}{\tanh(\sqrt{R_{p_0}(t) \cdot K_{DT}(t) (j\omega)^{\alpha_{DT}}})} \end{aligned} \quad (3.2)$$

mit dem überlagerten Signal der Elektroden gemessen werden.

Durch die größeren Elektrodenflächen in den PHEV1-Zellen zeigte sich, dass die Metallsubstratfolien eigene Induktivitäten zusätzlich zu den externen Kontakten aufbauen. Der Strom muss je nach Zellformat deutlich größere Strecken durch die Kupfer- oder Aluminium-Folie zurücklegen und fließt im Gegensatz zu Laborzellen nicht direkt über den Kontaktwiderstand in das Aktivmaterial. Deswegen wurde die Impedanz des Kontaktwiderstands $\underline{Z}_{\text{kon}}$ für großformatige Zellen mittels eines weiteren TLM modelliert.

Somit gelang es auch bei großformatigen Zellen, fremde Einflüsse zu eliminieren und die Benetzung der überlagerten Elektroden und des Separators getrennt auszuwerten. Der Benetzungsgrad des Separators

$$\psi_S(t) = \frac{\bar{x}(t) \cdot \bar{y}(t)}{A_K} = \frac{d_S \tau_S}{n \Phi_S \zeta A_K R_S(t)} \quad (3.3)$$

wurde in Abhängigkeit von \bar{x} und \bar{y} für die zweidimensionale (makroskopische) Benetzung entlang der Fläche aufgestellt. Die kleinste Elektrodenfläche, die über eine gegenüberliegende Fläche zum Ladungsaustausch verfügt, wird durch A_K ³⁹ beschrieben und n steht für die Anzahl an Parallelschaltungen von Elementarzellen⁴⁰. Die Geometrie des Separators wird mit d_S , τ_S und Φ_S für die

³⁹Aufgrund der kleineren Maße handelt es sich hierbei meistens um die Kathode.

⁴⁰Für einlagige Zellen, wie klassische Labor- und Swagelok-Zellen, gilt $n = 1$. Für die PHEV1-Zellen gilt aufgrund der beidseitig beschichteten Elektroden $n = 2$ und für Zellstapel gilt $n \geq 2$.

Dicke, Tortuosität und Porosität beschrieben und ζ ist die ionische Leitfähigkeit der Elektrolytflüssigkeit.

Basierend auf den Erkenntnissen aus P2 (GÜNTER, RÖSSLER et al. 2019) ist \bar{y} für gewickelte PHEV1-Zellen aufgrund der uniaxialen makroskopischen Benetzung konstant über die Zeit und entspricht der Beschichtungslänge.

Der Benetzungsgrad, der die Benetzung in die Tiefe der Pore wiedergibt, wurde nach

$$\psi_P(t) = \frac{\bar{z}_A(t) \tau_A + \bar{z}_K(t) \tau_K}{d_A \tau_A + d_K \tau_K} \propto \frac{1}{R_{Po}(t) n A_K \zeta} \left(\frac{d_A \tau_A}{\Phi_A} + \frac{d_K \tau_K}{\Phi_K} \right) \quad (3.4)$$

aufgestellt. Hierbei ist der zeitabhängige Widerstand R_{Po} gemittelt über alle Poren der Elektrodenfläche und beschreibt den Fortschritt der Elektrolytflüssigkeit in die Tiefe \bar{z} der Anoden- bzw. Kathodenschicht.

Für die großformatigen Zellen konnte eine deutlich schnellere Benetzung des Separators im Vergleich zu den Elektroden gezeigt werden. Zusätzlich wurden Gleichungen aufgestellt, die es erlauben, auf Basis kleinformatiger Laborzellen den Poren- und Separatorwiderstand für großformatige Zellen zu berechnen. Diese können als Referenz dienen, um mit der vorgestellten Methode und in der Produktion verfügbaren Messmitteln genau zu bestimmen, wie der Benetzungszustand innerhalb der Zelle aussieht, ohne diese zu zerstören.

P5 knüpfte zur Übertragung des Messverfahrens auf großformatige Zellen (TZ2) an P4 an. Es wurde die Impedanz von LIZ während der Benetzung modelliert und damit TZ4 erreicht.

Kapitel 4

Diskussionsteil mit Reflexion zur bestehenden Literatur

4.1 Fortschritt im Vergleich zum Stand der Forschung

4.1.1 Messverfahren zur Bestimmung der Benetzung in Lithium-Ionen-Zellen

In der Literatur gibt es eine Vielzahl an Methoden, die für die Messung der Benetzung von LIZ vorgeschlagen werden. Für eine effiziente industrielle Anwendung dieser Messverfahren in der Produktion müssen diese jedoch

- zugänglich sein,
- ausreichend reproduzierbare Ergebnisse ermöglichen und
- übertragbar auf das jeweilige Zellformat sowie
- zerstörungsfrei sein.

Wie bereits in Kapitel 2.2.4 erläutert wurde für keines der bis jetzt veröffentlichten Messverfahren (basierend auf NR (KNOCHÉ, ZINTH et al. 2016), Röntgenstrahlung (SCHILLING, GÜMBEL et al. 2019), Lock-in-Thermographie (SCHILLING, WIEMERS-MEYER et al. 2019) oder Ultraschall (DENG et al. 2020)) gezeigt, dass es diese vier Kriterien erfüllt. Je nach Messverfahren existiert zum Teil nur der Nachweis für die Erfüllung eines Kriteriums.

WU et al. (2004) berichteten von der Änderung des Impedanzspektrums von LIZ nach der Dosierung von Elektrolytflüssigkeit und von der Konvergenz des Spektrums mit der Zeit. Sie vermuteten einen Zusammenhang mit der Benetzung der Zellkomponenten. Da eine Verifikation des Zusammenhangs noch nicht erbracht wurde, ist TZ1 dieser Arbeit die Verifikation des EIS-basierten Messverfahrens und die quantitative Validierung zur Absicherung der Reproduzierbarkeit. Die Verifikation wurde durch die in P1 veröffentlichte Gegenüberstellung von EIS

und NR in situ während des Befüllprozesses von LIZ erstmals erbracht und bestätigt die These von WU et al. (2004). Hierbei konnte das Konvergenzverhalten der Impedanzspektren zu niedrigen Werten mit zunehmender Zeit nach der Elektrolytdosierung wie von WU et al. (2004) beschrieben bestätigt werden, obwohl unterschiedliche Zellformate und Zellchemien genutzt wurden. Das von KNOCHE, ZINTH et al. (2016) entwickelte NR-basierte Messverfahren zur Visualisierung der Benetzung in LIZ wurde hierfür erfolgreich reproduziert und angewendet.

Die bspw. in P4 angewendete Messung hat von 79.51 kHz bis einschließlich 1 Hz 50 Frequenzpunkte aufgenommen. Jeder Frequenzpunkt wurde dreimal gemessen, um Messausreißer zu identifizieren. Somit hat die Aufnahme eines Spektrums 14.59 s gedauert. Da die Benetzung (in Abhängigkeit vom Zellformat) Stunden bis Tage dauert, (WOOD et al. 2015) ist die Messung inline für die industrielle Produktion anwendbar. EIS-fähige Potentiostate sind kommerziell erhältlich und einfach zugänglich. Zusätzliche Handhabung des Produkts ist nicht unbedingt notwendig, da Zellen zur Formierung kontaktiert und somit an einen Potentiostaten angeschlossen werden. Dies birgt gegenüber allen anderen Messverfahren den Vorteil, dass weder die Zellen präpariert noch zusätzlicher Platz in der Produktion vorgesehen werden muss.

Die quantitative Validierung des Messverfahrens zur Absicherung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und Hochskalierung auf ein industrielles Zellformat (TZ1) wurden in P2 erstmalig gezeigt. Die Untersuchungen in P2 basierten hierfür auf 28 Pouch-Zellen mit einer Nennkapazität von ca. 3,4 Ah und drei bis sechs Zellen pro Versuchsreihe. Die sieben Versuchsreihen variierten rein in der Dosiermenge an Elektrolyt. Da die Streuung pro Versuchsreihe (mit einer Standardabweichung $\leq 8\%$ der Mittelwerte) deutlich kleiner war als die Unterschiede zwischen den (bis zu mehr als dreifachen) Mittelwerten der Versuchsreihen, konnten signifikante Unterschiede während der Benetzung aufgezeigt werden. Die Parametergrenzen wurden mit -40% bis $+80\%$ des theoretisch notwendigen Elektrolytvolumens breit angelegt und haben zu einem (lokalen) Optimum in der spezifischen Energie und der Lebensdauer geführt. Folglich wird angenommen, dass die Stichprobengröße damit ausreichend und das Messverfahren in der Lage ist, Unterschiede in der Benetzung aufgrund von Prozessparametervariationen ausreichend genau feststellen zu können.

Auch die Auswertungen in P3, P4 und P5 beziehen sich stets auf Mittelwerte und Standardabweichungen und treffen damit Aussagen über Signifikanz und Genauigkeit. Beispielsweise war es in P3 möglich, Variationen der Elektrolytmenge und in P4 unterschiedliche Temperaturen während der Benetzung zu unterscheiden. In P5 konnten sogar auf Basis symmetrischer Laborzellen die Impedanzparameter der hochkapazitiven Vollzelle nach der Hochskalierung berechnet werden, was die quantitative Genauigkeit der EIS als Messverfahren belegt.

Die anschließende Übertragung des Messverfahrens auf großformatige Zellen

wurde durch P4 und P5 erbracht. Die EIS-Daten in P4 basieren auf zehn PHEV1-Zellen (mit 22 Ah) und zwei bis drei Zellen pro Versuchsreihe. In P5 werden vier symmetrische Swagelok-Zellen pro Elektrode, sechs Swagelok-Vollzellen mit ca. 1,98 mAh und drei PHEV1-Zellen mit einer Nennkapazität von 22 Ah ohne Variation weiterer Parameter ausgewertet. Somit wurde die EIS zur Benetzungscharakterisierung erfolgreich an verschiedenen Zellformaten angewendet. In der Literatur sind Versuche mit Bezug zur Benetzung größtenteils mit nur einer kleinformatischen Zelle pro Versuchsreihe veröffentlicht (WEYDANZ et al. 2018; WU et al. 2004).

Die elektrochemische Charakterisierung mittels Formierung (P4 und P5) sowie über einen Lebensdauertest (P3) hat gezeigt, dass es sich um eine zerstörungsfreie Prüfung handelt. Die Charakterisierung elektrochemischer Eigenschaften der LIZ nach der Vermessung der Benetzung wurde bis jetzt weder von WU et al. (2004), KNOCHE, ZINTH et al. (2016) noch WEYDANZ et al. (2018) verfolgt und ist damit neu im Vergleich zum bisherigen Stand der Forschung.

Zusätzlich ermöglicht das in P5 veröffentlichte Modell des Impedanzverhaltens von LIZ während des Befüllprozesses (TZ5) die Differenzierung zwischen der Benetzung des Separators und der Benetzung der Poren im Aktivmaterial der Elektroden. Damit wurde zum ersten Mal möglich, die Benetzung nicht nur entlang der Separator- und Elektrodenoberfläche zu messen, sondern auch eine Information über die durchschnittliche Eindringtiefe der Elektrolytflüssigkeit in die Elektrodenbeschichtung zu erhalten.

4.1.2 Charakterisierung der Befüllprozessparameter

Basierend auf den Haupteinflüssen auf den Benetzungsgrad von LIZ veröffentlicht von KNOCHE und REINHART (2015) setzen sich P2, P3 und P4 detailliert mit den Einflüssen des

- Zellformats,
- Druckverlaufs,
- der Temperatur und
- der Elektrolyt- bzw. Dosiermenge

auseinander.

Die Notwendigkeit der Berücksichtigung des Zellformats in der Prozessauslegung wurde von KNOCHE, SUREK et al. (2016) angesprochen. Untersuchungen mit Rundzellen (WU et al. 2004), Pouch-Zellen (KNOCHE, ZINTH et al. 2016) und Hardcase-Zellen (WEYDANZ et al. 2018) wurden getrennt voneinander durchgeführt. Für die letzten beiden Zellformate mit Z-gefalteten ESV wurde das Benetzungsverhalten basierend auf NR-Bildern beschrieben. Sowohl Untersuchungen zur Benetzungsfront in gewickelten ESV, ein Vergleich der Zellformate und das Ableiten allgemeingültiger Formateinflüsse auf das Dosieren und Benetzen wurden erstmals in P2 vorgestellt und adressieren in dieser Arbeit die Übertragung des Befüllprozesses auf großformatige LIZ gemäß TZ2.

WU et al. (2004) und WEYDANZ et al. (2018) untersuchten einen Dosierdruck von 80 mbar bzw. 100 mbar im Vergleich zur Dosierung bei Umgebungsdruck an insgesamt zwei Zellen pro Veröffentlichung. Hierbei wurde jeweils ein Dosierschritt appliziert.

Die hierauf aufbauende Charakterisierung des Einflusses der Prozessparameter Druckverlauf und Temperatur entsprechend TZ3 wurden durch P3 und P4 erreicht. P3 beschreibt die erste Druckmessung in der Zelle während des Befüllprozesses und damit auch die erste eindeutige Zuordnung von Benetzung und Druckverlauf in Abhängigkeit der Zeit. In P4 sind die Untersuchungen verschiedener Druckverläufe für jeweils zwei Dosierschritte und in Kombination mit unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Sowohl die Untersuchung mehrerer Dosierschritte als auch die Charakterisierung des Drucks innerhalb der Zelle, der Drücke oberhalb des Umgebungsniveaus und der Temperatur sind komplett neue Aspekte im Vergleich zum veröffentlichten Stand der Forschung.

Grundsätzlich konnten die Beobachtungen von WEYDANZ et al. (2018) und WU et al. (2004), dass eine Unterdruckdosierung vorteilhaft ist, bestätigt werden. Wird der Prozess aus P3 mit 7,5 h Benetzungszeit als Referenz genommen, zeigt P4 durch geschickte Wahl des gesamten Druckverlaufs eine zweieinhalbfach

schnellere Benetzung⁴¹ der großformatigen Zellen. Dies entspricht gegenüber der von WEYDANZ et al. (2018) berichteten doppelt so schnellen Benetzung einer Verbesserung um 25 %. Durch die zusätzliche Erhöhung der Temperatur war in Bezug auf P3 sogar eine fünfmal so schnelle Benetzung⁴² möglich, was gegenüber WEYDANZ et al. (2018) dann einer Verbesserung um 150 % entspricht.

Neben den Einflussmöglichkeiten zur Änderung des Prozessverhaltens adressierte diese Arbeit mit TZ3 auch die Charakterisierung des Einflusses der Prozessparameter auf die Produkteigenschaften der LIZ.

In P2 wurden die Untersuchungen von AN et al. (2017) an Laborzellen auf mehrlagige Pouch-Zellen übertragen, ausgeweitet und in den Kontext der Produktion gesetzt. KNOCHE und REINHART (2015) beschreiben, dass ein Mangel an Elektrolytflüssigkeit in einer geringeren Kapazität und spezifischen Energie resultiert und führen Schwankungen der spezifischen Energie auf Schwankungen der Dosiergenauigkeit in einer Versuchsreihe zurück. Deswegen wurde neben der Kapazität, der C-Rate und dem Lebensdauertest auch die spezifische Energie der LIZ untersucht und in P2 publiziert. Zusätzlich wurde gezeigt, wie der KAM-Anteil sich über die Prozesse der Zellmontage verringert und es wurde der HFR der Zellen ausgewertet. Das Verhalten der Produkteigenschaften in Abhängigkeit der Elektrolytmenge konnte für die Aussagen sowohl von KNOCHE und REINHART (2015) als auch von AN et al. (2017) für die mehrlagigen Pouch-Zellen grundsätzlich nachgewiesen werden. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass eine zunehmende Elektrolytmenge nicht unbedingt auch zu einer steigenden Lebensdauer führt. Das identifizierte Optimum lag in den Untersuchungen bei $\nu = 1,4$ im Gegensatz zu 1,9 wie von AN et al. (2017) berichtet. Eine Analyse des Ladungsmengentransfers in der CV-Phase hat gezeigt, dass es neben der Alterung aufgrund von Elektrolytmangel⁴³ auch einen Alterungseffekt gibt, der mit zunehmender Elektrolytmenge auftritt. Als Möglichkeiten wurden Verunreinigungen im Elektrolyt oder ein zu hoher VC-Anteil nach QIAN et al. (2016) vermutet. Auch wurde im Vergleich zur Literatur deutlich, dass spezifische Energie, Lebensdauer und Kapazität in Abhängigkeit der C-Rate und des Volumenfaktors im Zielkonflikt stehen, sodass die Elektrolytmenge ein kritischer Prozessparameter ist, der durch Kundenanforderungen (und Applikation) vorgegeben werden muss.

In Bezug auf TZ3 geht P4 allgemeingültig auf die Grenzen in der Prozessparameterauswahl von Druck und Temperatur ein, sodass ein Sieden, Entmischen oder Zersetzen der Elektrolytflüssigkeit nicht stattfindet und die Zelleigenschaften nicht negativ beeinflusst werden.

⁴¹Die Benetzung bezieht sich hier auf die mit NR gemessene Benetzung in \bar{x} - und \bar{y} -Richtung und damit auf die Benetzung der Separatorfläche.

⁴²Die Benetzung bezieht sich hier auf den mit EIS ausgewerteten HFR, der eine Funktion des Separatorwiderstands ist und somit die Benetzung der Separatorfläche wiedergibt, sodass die Benetzungsgeschwindigkeiten trotz unterschiedlicher Messverfahren vergleichbar sind.

⁴³Elektrolytmangel kann entstehen, wenn durch Alterung Risse in der SEI entstehen und die SEI unter Elektrolyt- und Lithiumverbrauch nachgebildet wird. Dieser Alterungsmechanismus führt zu Kapazitätsverlusten und im Extremfall zum Trockenfallen der Zelle. (YANG et al. 2017)

4.1.3 Modellierung des Befüllprozesses

Zur Darstellung des Befüllprozesses muss die Benetzung innerhalb der Zelle in Abhängigkeit der Zeit beschrieben werden. Hierfür wurden basierend auf Vorarbeiten in der Literatur zwei Herangehensweisen verfolgt, sodass

- sowohl der Prozess in Abhängigkeit der Parameter,
- als auch die Zelle als Produkt

abgebildet werden können.

Numerische Prozessmodelle basierend auf der LBM (LEE et al. 2013; MOHAMMADIAN und ZHANG 2018) oder basierend auf kommerzieller CFD-Software (NEUMANN et al. 2016) sind vermutlich in der Lage, durch Veränderung der Randbedingungen Prozessparameter darzustellen, jedoch sind die Autoren auf diesen Aspekt noch nicht eingegangen. Eine Bewertung dieser veröffentlichten Modelle ist des Weiteren herausfordernd, da experimentelle Versuche zur Verifikation oder Validierung nicht erbracht wurden. Die von WU et al. (2004), KNOCHE, ZINTH et al. (2016) sowie WEYDANZ et al. (2018) genutzten Modell, um die Benetzung in LIZ zu beschreiben, basieren auf den Gleichungen 2.44 und 2.45. Diese Modelle sind stark vereinfacht und beschreiben die Benetzung über der Zeit rein als Funktion des Elektrodendesigns und der Stoffeigenschaften. Eine Berücksichtigung der Temperatur kann zwar über temperaturabhängige Stoffeigenschaften des Elektrolyts implementiert werden, Drücke sind allerdings gar nicht abgebildet, sodass der Befüllprozess bzw. die Benetzung in Abhängigkeit von den Prozessparametern nicht dargestellt werden kann. Hieraus resultierten die Abweichungen des parametrisierten Modells bei KNOCHE, ZINTH et al. (2016) sowie WEYDANZ et al. (2018) bei entweder großen oder kleinen Zeiten von der experimentell bestimmten Benetzung.

Die Modellierung der Benetzung von LIZ in Abhängigkeit der Prozessparameter (TZ4) wurde ausgehend von der Impulsgleichung einer Kapillare nach FRIES (2010) erreicht. Die Kapillare wurde einseitig verschlossen und tortuos modelliert, um den Mikrofluss der Elektrolytflüssigkeit in einer Benetzungsrichtung $x = \tau \bar{x}$ der LIZ abzubilden. Dementsprechend wurde die Impulsbilanz geändert und erstmals wurden die Prozessparameter Druckverlauf und Temperatur (siehe Gleichung 3.1) in der Prozessmodellierung inkludiert. Hierauf basierend zeigt P4 für Modell und Experiment eine bessere Übereinstimmung über mehrere Prozessschritte im Vergleich zu den Untersuchungen von WU et al. (2004), KNOCHE, ZINTH et al. (2016) sowie WEYDANZ et al. (2018).

Wie in P4 dargestellt wurde das Modell genutzt, um die Benetzung des Separators zu modellieren. Gleichung 3.1 lässt sich aber auch auf die Benetzungsrichtungen⁴⁴ $y = \tau_y \bar{y}$, $z_A = \tau_A \bar{z}_A$ und $z_K = \tau_K \bar{z}_K$ übertragen, sodass das Modell des

⁴⁴Für eine genaue Modellierung in y -Richtung müsste noch der Term $\pm \rho g y$ im Zähler von Gleichung 3.1 ergänzt werden. Das Vorzeichen des Terms hängt davon ab, ob die Benetzung in oder entgegen der Schwerkraft erfolgt.

parameterabhängigen Befüllprozesses mit dem Impedanzmodell der LIZ (siehe Gleichungen 3.3 und 3.4) kombinierbar ist. Hiermit sind dann drei Benetzungsrichtungen modellierbar.

Die Modellierung des Impedanzverhaltens von LIZ während des Befüllprozesses (TZ4) baut auf dem von LANDESEIND et al. (2017) veröffentlichten Ersatzschaltbildmodell, basierend auf einem TLM für eine Elektrode in Kombination mit einem Separator, auf. Dieses Ersatzschaltbild wurde erweitert, sodass es eine Vollzelle inklusive externer Kontakte beschreibt. Für hochkapazitive Zellen wurde ein weiteres TLM mit implementiert. Dieses Modell wurde in P5 veröffentlicht und beschreibt erstmalig das induktive Verhalten großflächiger (aufgewickelter) Lithium-Ionen-Elektroden.

In der Literatur werden Komponenten von LIZ oder Zellen nur in *blocking conditions* untersucht, um zeitkonstante Eigenschaften wie beispielsweise die Tortuosität von Separatoren (HATTENDORFF et al. 2015) oder Elektroden (LANDESEIND et al. 2016; SUTHAR et al. 2018) zu charakterisieren. Der von HATTENDORFF et al. (2015) veröffentlichte Separatorwiderstand und der von LANDESEIND et al. (2016) veröffentlichte Porenwiderstand wurden in P5 erstmals als Funktionen der Benetzung und damit zeitabhängig nach $R_S(t) = f(\bar{x}(t), \bar{y}(t))$ und $R_{\text{Por}}(t) = f(\bar{z}_A(t), \bar{z}_K(t))$ modelliert. Somit beschreibt P5 das erste Ersatzschaltbild für die Benetzung (klein- und großformatiger LIZ).

4.2 Kritische Selbstreflektion und Gültigkeit der Erkenntnisse

4.2.1 Messverfahren zur Bestimmung der Benetzung in Lithium-Ionen-Zellen

In dieser Arbeit wird das EIS-basierte Messverfahren zur Bestimmung der Benetzung nur für LIZ mit Graphit-Anoden, NCM-Kathoden und Elektrolyten mit organischen Lösungsmitteln nachgewiesen (siehe Versuchsaufbau in P1 bis P5). Auch ist das größte untersuchte Zellformat eine PHEV1-Zelle mit einer Nennkapazität von 22 Ah bzw. 24 Ah. Es wird angenommen, dass für ähnliche Elektroden, Materialsysteme und Zellformate die Übertragbarkeit und damit die Anwendung des EIS-basierten Messverfahrens zur Bestimmung der Benetzung möglich ist. Der Nachweis ist jedoch für andere chemische Materialsysteme und noch größere Zellformate ausstehend. Vorallem da mit zunehmender Elektrodenfläche der Widerstand sinkt, kann eine Betrachtung der Doppelschichtkapazität, welche größer wird, interessant werden, um weiterhin messbare Ergebnisse zu erhalten.

In P1, P2 und P4 wurde der HFR als der Schnittpunkt des Spektrums mit der Realachse (im Nyquist-Diagramm) definiert und als repräsentativer Punkt des Spektrums angenommen. Damit die Änderung des HFR der Benetzung entspricht, darf die Zelle ansonsten keine Änderung erfahren, was vorausgesetzt wird.

Die Auswertung des HFR lässt aber nur Rückschlüsse auf die Separatorbenetzung, nicht auf die Benetzung in der Tiefe der Pore zu. Analog zur NR und nach KNOCHE, ZINTH et al. (2016) ist diese Benetzung zwar notwendig aber nicht hinreichend. Für eine deutlich genauere Bestimmung der Separator- und Porebenetzung ist die Modellierung der Impedanz, wie in P5 dargestellt, notwendig.

Die EIS kann inline als Messsystem eingesetzt werden. Aber auch bei reduzierten Durchlaufzeiten sollte (je nach Produktionskapazität) eine Investitionskostenrechnung durchgeführt werden, um die Wirtschaftlichkeit sicherzustellen. EIS-fähige Potentiostaten sind teurer in der Anschaffung.

Auch eine Messsystemanalyse wurde in dieser Arbeit nicht nach industriellen Standards betrachtet. Diese muss in Abhängigkeit der branchen- und produktspezifischen Qualitätsanforderungen sowie in Abhängigkeit der Hardware und des Bedienpersonals vor dem Einsatz in der Serienproduktion noch durchgeführt werden.

4.2.2 Charakterisierung der Befüllprozessparameter

Absolute Benetzungszeiten und -geschwindigkeiten dieser Arbeit sind auch bei gleicher Prozessparameterwahl nicht ohne Weiteres auf andere LIZ zu übertragen, da Elektroden- und Zelldesign u. a. aufgrund von anderen Porositäten, Leervolumina und Packungsdichten ein anderes Benetzungsverhalten aufweisen können. Nur die Methode, wie der Prozess von den Parametern verbessert werden kann und welche Grenzen bei diesen zu beachten sind, sind übertragbar.

Diese Grenzen sind durch die Elektrolytflüssigkeit vorgegeben, und müssen für ein optimales Prozessdesign bestimmt werden. P4 gibt für das in dieser Arbeit verwendete Elektrolyt⁴⁵ die Grenzen wieder. Andere Elektrolyte verhalten sich je nach ihren Bestandteilen anders während des Befüllprozesses. Allerdings gibt es kaum Quellen, die Stoffeigenschaften von Elektrolytflüssigkeiten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur wiedergeben. Werte für den Sättigungsdampfdruck, die Zersetzungs- oder Schmelztemperatur fehlen in der Literatur und müssen in zukünftigen Arbeiten bestimmt werden.

Der Einfluss der Elektrolytflüssigkeit auf den Befüllprozess ist sehr groß, wurde aber nicht in der Arbeit weiter betrachtet.

Der in P3 beschriebene Prozess stellt keine Referenz industriell etablierter Hersteller, die über langjährige Prozess Erfahrung verfügen, dar. Er ist ein akademischer Prozess, der als Referenz genutzt wird, da industrielle Beispiele in der Literatur fehlen. Die Untersuchungen zeigen jedoch, wie groß der Einfluss der Prozessparameter ist. Eine Beschleunigung der Benetzung reduziert die Durchlaufzeit dieses Teilprozesses, der die Lagerung unter definierten Umgebungsbedingungen beinhaltet. Eine Reduzierung der Durchlaufzeit ermöglicht (bei gleichbleibendem Durchsatz) eine Reduzierung der Lagerkapazitäten um den gleichen Anteil, welches in einer Kostenreduktion resultiert. Daher bietet diese Arbeit für ein neues Zelldesign sowie für neue Marktteilnehmer und Forscher eine gute Ausgangslage für spezifische Untersuchungen und Verbesserungen.

Auch sind die Ursachen der in P2 gezeigten Alterungsmechanismen bei größeren Elektrolytmengen nur Vermutungen und nicht verifiziert. Hier bedarf es noch weiterer Untersuchungen, die den Einfluss der Elektrolytmenge auf die Qualität der LIZ tiefer durchdringen.

⁴⁵In dieser Arbeit wurde in allen Untersuchungen das Elektrolyt LP572 von BASF verwendet. Dieses besteht aus einer molaren Lösung des Leitsalzes LiPF_6 in einem Mischungsverhältnis 3:7 von EC zu EMC und 2 w% VC.

4.2.3 Modellierung des Befüllprozesses

In P4 erreicht das Benetzungsmodell keine 100 % Benetzung, da Gaseinschlüsse, wie von SAUTER et al. (2020) berichtet, zurückbleiben. Es fehlen u. a. diffusive Transportprozesse, die solche Gaseinschlüsse abbauen können, und müssen für eine genauere Betrachtung noch implementiert werden.

Auch konnte kein Satz von geometrischen Parametern, welcher eine Vorhersage über den gesamten Bereich von Prozessparametern ermöglicht, gefunden werden. Hierfür mussten der Radius und die Tortuosität pro Versuchsreihe angepasst bzw. neu parametrisiert werden. Das zeigt, dass ein konstanter bzw. repräsentativer Satz von Radius und Tortuosität nicht ausreichend war. Eine Weiterentwicklung von Gleichung 3.1 wäre hierfür notwendig, indem bspw. der Radius r_R als Funktion des Drucks implementiert wird.

Deswegen werden numerische Modelle für detaillierte Vorhersagen als besser geeignet eingeschätzt.

Da kommerzielle Zellen über keine Referenzelektrode verfügen, ist nur das überlagerte Signal von Anode und Kathode im Impedanzspektrum messbar. Deswegen wurde das Modell, wie in P5 beschrieben, mittels einer superponierten Elektrode vereinfacht. Der dadurch entstehende Fehler wurde in Abhängigkeit der Spezifikationen von Anode und Kathode berechnet, um abzuschätzen, ob die superponierten Charakteristiken noch physikalisch interpretierbar sind. Die Berechnung zeigt eine klare Abhängigkeit des Fehlers von der Ähnlichkeit der Elektroden. Für genaue Aussagen des Modells, muss sichergestellt werden, dass die Parameter der Einzelelektroden ähnlich sind. Insbesondere die Exponenten der Konstantphasenelemente sollten nicht mehr als 20 % voneinander abweichen. Ansonsten übersteigt der Fehler schnell mehr als 10 % und die Ergebnisse sind nicht mehr physikalisch interpretierbar.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Die LIZ ist eine Schlüsseltechnologie, um Klimaziele, nachhaltige Energieversorgung und nachhaltigen Transport zu ermöglichen. Deswegen setzt sie, aus der Unterhaltungselektronik kommend, ihren Siegeszug in anderen Branchen und Märkten fort. Dabei diktiert Kundenanforderungen aus unterschiedlichen Applikationen Funktion, Eigenschaften und Design der Zelle als Produkt. Im Zusammenhang mit sich stetig ändernden Produktdesigns und höchsten Anforderungen an die Qualität sieht sich die industrielle Produktion mit der Herausforderung der Kostenreduktion konfrontiert.

Ein Hauptkostentreiber in der Zellmontage ist die Befüllung von LIZ mit Elektrolytflüssigkeit. Der Prozess beinhaltet die Vorbereitung, das Dosieren der Flüssigkeit in die Zellen und die Benetzung der hochporösen Komponenten. Aufgrund langer Benetzungszeiten entstehen hohe Durchlaufzeiten. Damit keine ungewollten Nebenreaktionen auftreten, müssen die Zellen in dieser Zeit unter definierten Umgebungsbedingungen gelagert werden, sodass hohe Investitions- und Betriebskosten anfallen. Deswegen ist das übergeordnete Ziel dieser Arbeit industrielle Anwender zu befähigen, den Befüllprozess großformatiger LIZ in Bezug auf Zeit, Kosten und Produktqualität zu verbessern.

Zur Erreichung dieses Ziels wurden

- ein Messverfahren basierend auf EIS zur Bestimmung der Benetzung von LIZ mit Elektrolytflüssigkeit entwickelt, welches in der industriellen Produktion anwendbar ist,
- experimentell der Einfluss der Prozessparameter Dosiermenge, Druck und Temperatur auf die Benetzung und die Produkteigenschaften quantifiziert sowie
- physikalische Modelle entwickelt, um sowohl Verständnis für den Prozess und seine Einflussgrößen zu gewinnen als auch Berechnungsmethoden zur Verfügung zu stellen.

Die Untersuchungen, die zur Erreichung der in Abschnitt 3.1 ausgeführten Teilziele

- TZ1 Verifikation des EIS-basierten Messverfahrens und quantitative Validierung zur Absicherung der Reproduzierbarkeit,
- TZ2 Übertragung von Befüllprozess und Messverfahren auf großformatige Zellen,
- TZ3 Charakterisierung des Einflusses der Prozessparameter Druckverlauf, Temperatur und Dosiermenge auf die Benetzung und die Produkteigenschaften sowie
- TZ4 Modellierung der Benetzung in Abhängigkeit der Prozessparameter sowie der Impedanz von LIZ während der Benetzung

geführt haben, sind in den Veröffentlichungen P1 bis P5 dargestellt und publiziert.

Aufbauend auf dieser Arbeit gibt es mehrere Aspekte, deren Erforschung noch großen Mehrwert für die Produktion von LIZ verspricht:

Das Modell des Benetzungsprozesses, basierend auf der Kapillare, kann erweitert werden, um für einen weiteren Bereich an Prozessparametern gültig zu werden. Hierfür können mehrere Kapillare miteinander kombiniert werden, um ein Netzwerk und damit ein poröses Medium zu modellieren oder/und die geometrischen Parameter des Modells als Funktion des Drucks darzustellen. Zusätzlich wäre die Implementierung von Termen, die den diffusiven Stofftransport berücksichtigen denkbar.

Für detaillierte Aussagen können, basierend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit, numerische Modelle in kommerzieller Software aufgebaut und damit CFD-Berechnungen erfolgen. Diese Arbeit liefert hierfür Erkenntnisse, sowohl für das Benetzungsverhalten unterschiedlicher Zellarchitekturen als auch für das Verhalten zu berücksichtigender Prozessparameter und Elektrolyteigenschaften. In Kombination mit der entwickelten Messmethode basierend auf EIS lässt sich die Benetzungssimulation nicht nur zweidimensional sondern auch in der Tiefe der Poren validieren.

Die Charakterisierung von Stoffeigenschaften kommerzieller Elektrolytflüssigkeiten ist ein wichtiger Aspekt, um industrielle Anwender an den jeweiligen optimalen Prozessparametersatz zu führen. Bis jetzt gibt es in der Literatur kaum Daten zu Kontaktwinkel, Oberflächenspannung, Dichte, Viskosität, Sättigungsdampfdruck, Schmelz-, Zersetzung- oder Reaktionstemperatur der Elektrolytflüssigkeit oder ihrer Komponenten in Abhängigkeit des Drucks bzw. der Temperatur. Eine systematische Erfassung vor allem der Sättigungsdampfdruckkurve und der Zersetzungstemperatur unterschiedlicher Elektrolyte sowie eine Ableitung allgemeingültiger Zusammenhänge wäre ein erheblicher Mehrwert.

Das entwickelte Impedanzmodell der LIZ während der Benetzung wurde in dieser Arbeit nur genutzt, um die zeitabhängige Änderung der Zelle während des Benetzungsprozesses zu beschreiben. Unter dem Aspekt der *Predictive Quality*⁴⁶ kann das Modell aber auch genutzt werden, um (neben dem Benetzungszustand) frühzeitig Aussagen über die Qualität der Zelle zu treffen. Eine Detektion von Ausschuss vor und nicht erst während der Formierung oder während des EoL-Test verspricht hohe Kosteneinsparungen, da Ausschuss im energieintensiven Formieren und Konditionieren nicht weiter verarbeitet wird. Auch wäre es denkbar, bei auffälligen Zellen ein anderes Formierprotokoll anzuwenden, um diese Zellen noch zu stabilisieren und/oder unter einer anderen Qualitätsklasse zu verkaufen.

⁴⁶*Predictive Quality* beschreibt die frühzeitige Prognose des Endqualitätszustands, obwohl dieser zum derzeitig noch nicht (direkt) feststellbar ist.

Literaturverzeichnis

- AN, S. J., LI, J., DANIEL, C., MOHANTY, D., NAGPURE, S. und WOOD, D. L., (2016). „The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling“. In: *Carbon* 105, S. 52–76. ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.04.008.
- AN, S. J., LI, J., MOHANTY, D., DANIEL, C., POLZIN, B. J., CROY, J. R., E. TRASK, S. und WOOD, D. L., (2017). „Correlation of Electrolyte Volume and Electrochemical Performance in Lithium-Ion Pouch Cells with Graphite Anodes and NMC532 Cathodes“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 164.6, A1195–A1202. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.1131706jes.
- ANDRE, D., KIM, S.-J., LAMP, P., LUX, S. F., MAGLIA, F., PASCHOS, O. und STIASZNY, B., (2015). „Future generations of cathode materials: An automotive industry perspective“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 3.13, S. 6709–6732. ISSN: 2050-7488. DOI: 10.1039/C5TA00361J.
- BAEHR, H. D. und KABELAC, S., (2012). *Thermodynamik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. ISBN: 978-3-642-24160-4. DOI: 10.1007/978-3-642-24161-1.
- BAUSCH, H. und STEFFEN, H., (2004). *Elektrotechnik*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag. ISBN: 978-3-519-46820-2. DOI: 10.1007/978-3-322-96825-8.
- BLESSING, L. T. und CHAKRABARTI, A., (2009). *DRM, a Design Research Methodology*. London: Springer London. ISBN: 978-1-84882-586-4. DOI: 10.1007/978-1-84882-587-1.
- CHEN, C., LIU, J. und AMINE, K., (2001). „Symmetric cell approach and impedance spectroscopy of high power lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 96.2, S. 321–328. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00666-2.
- DENG, Z., HUANG, Z., SHEN, Y., HUANG, Y., DING, H., LUSCOMBE, A., JOHNSON, M., HARLOW, J. E., GAUTHIER, R. und DAHN, J. R., (2020). „Ultrasonic Scanning to Observe Wetting and “Unwetting” in Li-Ion Pouch Cells“. In: *Joule* 4.9, S. 2017–2029. ISSN: 25424351. DOI: 10.1016/j.joule.2020.07.014.
- DIN 1342-1 (2003). *Viskosität: Teil 1: Rheologische Begriffe*. Beuth Verlag GmbH.
- DIN 40110-1 (1994). *Wechselstromgrößen: Zweileiter-Stromkreise*. Berlin: Beuth Verlag GmbH.

- DIN 40729-1 (1985). *Galvanische Sekundärelemente: Grundbegriffe*. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
- DIN 51918 (2018). *Prüfung von Kohlenstoffmaterialien – Bestimmung der Rohdichte und der offenen Porosität*. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
- DIN 55660-1 (2011). *Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit: Teil 1: Begriffe und allgemeine Grundlagen*. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
- DIN 8593-2 (2003). *Fertigungsverfahren Fügen: Teil 2: Füllen*. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
- DIN 91252 (2016). *Elektrische Straßenfahrzeuge – Batteriesysteme – Anforderungen an die Gestaltung von Lithium-Ionen-Batteriezellen*. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
- DIN EN ISO 16773-1 (2016). *Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) an beschichteten und unbeschichteten metallischen Proben: Teil 1: Begriffe*. Beuth Verlag GmbH.
- DIN EN ISO 16773-2 (2016). *Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) an beschichteten und unbeschichteten metallischen Proben: Teil 2: Datenerfassung*. Beuth Verlag GmbH.
- FINEGAN, D. P., COOPER, S. J., TJADEN, B., TAIWO, O. O., GELB, J., HINDS, G., BRETT, D. J. und SHEARING, P. R., (2016). „Characterising the structural properties of polymer separators for lithium-ion batteries in 3D using phase contrast X-ray microscopy“. In: *Journal of Power Sources* 333, S. 184–192. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.132.
- FRIES, N. und DREYER, M., (2008). „An analytic solution of capillary rise restrained by gravity“. In: *Journal of colloid and interface science* 320.1, S. 259–263. ISSN: 0021-9797. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.01.009.
- FRIES, N., (2010). *Capillary transport processes in porous materials - experiment and model*. 1st ed. Göttingen: Cuvillier Verlag. ISBN: 9783736935075. URL: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/gbv/detail.action?docID=5019788>.
- GALLAGHER, K. G., TRASK, S. E., BAUER, C., WOHRLE, T., LUX, S. F., TSCHECH, M., LAMP, P., POLZIN, B. J., HA, S., LONG, B., WU, Q., LU, W., DEES, D. W. und JANSEN, A. N., (2016). „Optimizing Areal Capacities through Understanding the Limitations of Lithium-Ion Electrodes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.2, A138–A149. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0321602jes.
- GÖHR, H., (1997). „Impedance Modelling of Porous Electrodes“. In: *Electrochemical Applications*. Hrsg. von ZAHNER-ELEKTRIK GMBH & CO. KG, S. 2–3.
- GRAF, C., (2018). „Cathode materials for lithium-ion batteries“. In: *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Hrsg. von KORTHAUER, R. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 29–41. ISBN: 978-3-662-53069-6. DOI: 10.1007/978-3-662-53071-9_4.
- GRÖGER, O., GASTEIGER, H. A. und SUCHSLAND, J.-P., (2015). „Review—Electromobility: Batteries or Fuel Cells?“ In: *Journal of the Electrochemical Society* 162.14, A2605–A2622. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0211514jes.

- GÜNTER, F. J., KEILHOFER, J., BÖHM, V., DAUB, R. und REINHART, G., (2022). „Wetting and Inductivity in the Impedance Behavior of Large Lithium-Ion Cells“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 169.5, S. 050522. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/ac6aec.
- GÜNTER, F. J., BURGSTALLER, C., KONWITSCHNY, F. und REINHART, G., (2019). „Influence of the Electrolyte Quantity on Lithium-Ion Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 166.10, A1709–A1714. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0121910jes.
- GÜNTER, F. J., HABEDANK, J. B., SCHREINER, D., NEUWIRTH, T., GILLES, R. und REINHART, G., (2018). „Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Measurement Method for the Wetting Degree of Lithium-Ion Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.14, A3249–A3256. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0081814jes.
- GÜNTER, F. J., KEILHOFER, J., RAUCH, C., RÖSSLER, S., SCHULZ, M., BRAUNWARTH, W., GILLES, R., DAUB, R. und REINHART, G., (2022). „Influence of pressure and temperature on the electrolyte filling of lithium-ion cells: Experiment, model and method“. In: *Journal of Power Sources* 517, S. 230668. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230668.
- GÜNTER, F. J., RÖSSLER, S., SCHULZ, M., BRAUNWARTH, W., GILLES, R. und REINHART, G., (2019). „Influence of the Cell Format on the Electrolyte Filling Process of Lithium–Ion Cells“. In: *Energy Technology* 3, S. 267. ISSN: 2194-4288. DOI: 10.1002/ente.201801108.
- GÜNTHER, T., BILLOT, N., SCHUSTER, J., SCHNELL, J., SPINGLER, F. B. und GASTEIGER, H. A., (2016). „The Manufacturing of Electrodes: Key Process for the Future Success of Lithium-Ion Batteries“. In: *Advanced Materials Research* 1140, S. 304–311. ISSN: 1662-8985. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1140.304.
- HABEDANK, J. B., GÜNTER, F. J., BILLOT, N., GILLES, R., NEUWIRTH, T., REINHART, G. und ZAEH, M. F., (2019). „Rapid electrolyte wetting of lithium-ion batteries containing laser structured electrodes: in situ visualization by neutron radiography“. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 273, S. 966. ISSN: 0268-3768. DOI: 10.1007/s00170-019-03347-4.
- HARTNIG, C. und SCHMIDT, M., (2018). „Electrolytes and conducting salts“. In: *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Hrsg. von KORTHAUER, R. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 59–74. ISBN: 978-3-662-53069-6. DOI: 10.1007/978-3-662-53071-9_6.
- HATTENDORFF, J., LANDESFEIND, J., EHRL, A., WALL, W. A. und GASTEIGER, H. A., (2015). „Effective Ionic Resistance in Battery Separators“. In: *ECS Transactions* 69.1, S. 135–140. ISSN: 1938-5862. DOI: 10.1149/06901.0135ecst. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/06901.0135ecst>.
- HAWLEY, W. B. und LI, J., (2019). „Electrode manufacturing for lithium-ion batteries—Analysis of current and next generation processing“. In: *Journal of Energy Storage* 25, S. 100862. DOI: 10.1016/j.est.2019.100862.

- HEIDER, U., OESTEN, R. und JUNGNITZ, M., (1999). „Challenge in manufacturing electrolyte solutions for lithium and lithium ion batteries quality control and minimizing contamination level“. In: *Journal of Power Sources* 81-82, S. 119–122. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00142-1.
- HEIMES, H. H., OFFERMANN, C., MOHSSENI, A., LAUFEN, H., WESTERHOFF, U., HOFFMANN, L., NIEHOFF, P., KURRAT, M., WINTER, M. und KAMPKER, A., (2020). „The Effects of Mechanical and Thermal Loads during Lithium-Ion Pouch Cell Formation and Their Impacts on Process Time“. In: *Energy Technology* 8.2, S. 1900118. ISSN: 2194-4288. DOI: 10.1002/ente.201900118.
- HERING, E., MARTIN, R., GUTEKUNST, J. und KEMPKE, J., (2018). „Grundlagen der Elektrotechnik“. In: *Elektrotechnik und Elektronik für Maschinenbauer*. Hrsg. von HERING, E., MARTIN, R., GUTEKUNST, J. und KEMPKE, J. VDI-Buch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 1–134. ISBN: 978-3-662-54295-8. DOI: 10.1007/978-3-662-54296-5_1.
- IMHOF, R. und NOVÁK, P., (1998). „In Situ Investigation of the Electrochemical Reduction of Carbonate Electrolyte Solutions at Graphite Electrodes“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 145.4, S. 1081–1087. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1.1838420.
- (1999). „Oxidative Electrolyte Solvent Degradation in Lithium-Ion Batteries: An In Situ Differential Electrochemical Mass Spectrometry Investigation“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 146.5, S. 1702–1706. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1.1391829.
- KEIL, P. und JOSSEN, A., (2016). „Charging protocols for lithium-ion batteries and their impact on cycle life—An experimental study with different 18650 high-power cells“. In: *Journal of Energy Storage* 6, S. 125–141. DOI: 10.1016/j.est.2016.02.005.
- KNOCHE, T. M., (2018). *Elektrolytbefüllung prismatischer Lithium-Ionen-Zellen*. München: Universitätsbibliothek der TU München.
- KNOCHE, T. und REINHART, G., (2015). „Electrolyte Filling of Large-Scale Lithium-Ion Batteries: Main Influences and Challenges for Production Technology“. In: *Applied Mechanics and Materials* 794, S. 11–18. ISSN: 1662-7482. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.794.11.
- KNOCHE, T., SUREK, F. und REINHART, G., (2016). „A Process Model for the Electrolyte Filling of Lithium-ion Batteries“. In: *Procedia CIRP* 41, S. 405–410. ISSN: 22128271. DOI: 10.1016/j.procir.2015.12.044.
- KNOCHE, T., ZINTH, V., SCHULZ, M., SCHNELL, J., GILLES, R. und REINHART, G., (2016). „In situ visualization of the electrolyte solvent filling process by neutron radiography“. In: *Journal of Power Sources* 331, S. 267–276. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.037.
- KRAFT, L., HABEDANK, J. B., FRANK, A., RHEINFELD, A. und JOSSEN, A., (2020). „Modeling and Simulation of Pore Morphology Modifications using Laser-Structured Graphite Anodes in Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 167.1, S. 013506. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0062001JES.
- KÜHNEL, R.-S., OBEIDI, S., LÜBKE, M., LEX-BALDUCCI, A. und BALDUCCI, A., (2013). „Evaluation of the wetting time of porous electrodes in electrolytic

- solutions containing ionic liquid“. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 43.7, S. 697–704. ISSN: 0021-891X. DOI: 10.1007/s10800-013-0558-x.
- KURFER, J., WESTERMEIER, M., TAMMER, C. und REINHART, G., (2012). „Production of large-area lithium-ion cells – Preconditioning, cell stacking and quality assurance“. In: *CIRP Annals* 61.1, S. 1–4. ISSN: 00078506. DOI: 10.1016/j.cirp.2012.03.101.
- KURZWEIL, P., (2015a). „Doppelschichtkondensatoren“. In: *Elektrochemische Speicher*. Hrsg. von KURZWEIL, P. und DIETLMEIER, O. K. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, S. 23–155. ISBN: 978-3-658-10899-1. DOI: 10.1007/978-3-658-10900-4_2.
- (2015b). „Lithiumionen-Batterien“. In: *Elektrochemische Speicher*. Hrsg. von KURZWEIL, P. und DIETLMEIER, O. K. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, S. 157–254. ISBN: 978-3-658-10899-1. DOI: 10.1007/978-3-658-10900-4_3.
- KWADE, A., HASELRIEDER, W., LEITHOFF, R., MODLINGER, A., DIETRICH, F. und DROEDER, K., (2018). „Current status and challenges for automotive battery production technologies“. In: *Nature Energy* 3.4, S. 290–300. ISSN: 2058-7546. DOI: 10.1038/s41560-018-0130-3.
- LANDESFEIND, J., HATTENDORFF, J., EHRL, A., WALL, W. A. und GASTEIGER, H. A., (2016). In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.7, A1373–A1387. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.1141607jes.
- LANDESFEIND, J., PRITZL, D. und GASTEIGER, H. A., (2017). „An Analysis Protocol for Three-Electrode Li-Ion Battery Impedance Spectra: Part I. Analysis of a High-Voltage Positive Electrode“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.7, A1773–A1783. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0131709jes.
- LANZ, M., LEHMANN, E., IMHOF, R., EXNAR, I. und NOVÁK, P., (2001). „In situ neutron radiography of lithium-ion batteries during charge/discharge cycling“. In: *Journal of Power Sources* 101.2, S. 177–181. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00706-6.
- LAPLACE, P. S., (1806). „Traité De Mécanique Céleste: livre X. Sur différens points relatifs au système du monde. Supplément au Xe livre: Sur l’action capillaire. Supplément a la théorie de l’action capillaire.“ In: URL: <https://www.loc.gov/item/07017198/>.
- LEE, S. G. und JEON, D. H., (2014). „Effect of electrode compression on the wettability of lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 265, S. 363–369. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.127.
- LEE, S. G., JEON, D. H., KIM, B. M., KANG, J. H. und KIM, C.-J., (2013). „Lattice Boltzmann Simulation for Electrolyte Transport in Porous Electrode of Lithium Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 160.4, H258–H265. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.017306jes.
- LEUTHNER, S., (2018). „Lithium-ion battery overview“. In: *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Hrsg. von KORTHAUER, R. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 13–19. ISBN: 978-3-662-53069-6. DOI: 10.1007/978-3-662-53071-9_2.
- LIU, Q., DU, C., SHEN, B., ZUO, P., CHENG, X., MA, Y., YIN, G. und GAO, Y., (2016). „Understanding undesirable anode lithium plating issues in lithium-

- ion batteries“. In: *RSC Advances* 6.91, S. 88683–88700. DOI: 10.1039/C6RA19482F.
- LUCAS, R., (1918). „Ueber das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten“. In: *Kolloid-Zeitschrift* 23.1, S. 15–22. ISSN: 0303-402X. DOI: 10.1007/BF01461107.
- MIZUSHIMA, K., JONES, P. C., WISEMAN, P. J. und GOODENOUGH, J. B., (1980). „Li_xCoO₂ (0 < x < -1): A new cathode material for batteries of high energy density“. In: *Materials Research Bulletin* 15.6, S. 783–789. ISSN: 00255408. DOI: 10.1016/0025-5408(80)90012-4.
- MOHAMMADIAN, S. K. und ZHANG, Y., (2018). „Improving wettability and preventing Li-ion batteries from thermal runaway using microchannels“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 118, S. 911–918. ISSN: 00179310. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.11.063.
- MORASCH, R., LANDESFEIND, J., SUTHAR, B. und GASTEIGER, H. A., (2018). „Detection of Binder Gradients Using Impedance Spectroscopy and Their Influence on the Tortuosity of Li-Ion Battery Graphite Electrodes“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 165.14, A3459–A3467. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.1021814jes.
- NEUMANN, T., BOETTCHER, K. und EHRHARD, P., (2016). „Numerical investigation into a liquid displacing a gas in thin porous layers“. In: *PAMM* 16.1, S. 605–606. ISSN: 16177061. DOI: 10.1002/pamm.201610291.
- (2017). „Modelling the filling process of lithium-ion batteries“. In: *PAMM* 17.1, S. 659–660. ISSN: 16177061. DOI: 10.1002/pamm.201710298.
- OERTEL, H., BÖHLE, M. und REVIOL, T., (2015). „Grundlagen der Strömungsmechanik“. In: *Strömungsmechanik*. Hrsg. von OERTEL, H., BÖHLE, M. und REVIOL, T. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, S. 48–205. ISBN: 978-3-658-07785-3. DOI: 10.1007/978-3-658-07786-0_2.
- PELED, E., (1979). „The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 126.12, S. 2047–2051. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1.2128859. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2128859>.
- Press release: The Nobel Prize in Chemistry 2019: They created a rechargeable world* (2019). URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/press-release/>.
- PRITZL, D., LANDESFEIND, J., SOLCHENBACH, S. und GASTEIGER, H. A., (2018). „An Analysis Protocol for Three-Electrode Li-Ion Battery Impedance Spectra: Part II. Analysis of a Graphite Anode Cycled vs. LNMO“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 165.10, A2145–A2153. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0461810jes.
- QIAN, Y., SCHULTZ, C., NIEHOFF, P., SCHWIETERS, T., NOWAK, S., SCHAPPACHER, F. M. und WINTER, M., (2016). „Investigations on the electrochemical decomposition of the electrolyte additive vinylene carbonate in Li metal half cells and lithium ion full cells“. In: *Journal of Power Sources* 332, S. 60–71. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.100.

- REINHART, G., ZEILINGER, T., KURFER, J., WESTERMEIER, M., THIEMANN, C., GLONEGGER, M., WUNDERER, M., TAMMER, C., SCHWEIER, M. und HEINZ, M., (2013). „Research and Demonstration Center for the Production of Large-Area Lithium-Ion Cells“. In: *Future trends in production engineering*. Hrsg. von SCHUH, G. Berlin: Springer, S. 3–12. ISBN: 978-3-642-24490-2. DOI: 10.1007/978-3-642-24491-9_1.
- ROBINSON, J. B., ENGBRETSSEN, E., FINEGAN, D. P., DARR, J., HINDS, G., SHEARING, P. R. und BRETT, D. J. L., (2015). „Detection of Internal Defects in Lithium-Ion Batteries Using Lock-in Thermography“. In: *ECS Electrochemistry Letters* 4.9, A106–A109. ISSN: 2162-8726. DOI: 10.1149/2.0071509eel.
- ROOCH, A., Hrsg., (2014). *Statistik für Ingenieure*. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. ISBN: 978-3-642-54856-7. DOI: 10.1007/978-3-642-54857-4.
- RUBIO LOPEZ, I., LAIN, M. J. und KENDRICK, E., (2020). „Optimisation of Formation and Conditioning Protocols for Lithium–Ion Electric Vehicle Batteries“. In: *Batteries & Supercaps* 3.9, S. 900–909. ISSN: 2566-6223. DOI: 10.1002/batt.202000048.
- SAUTER, C., ZAHN, R. und WOOD, V., (2020). „Understanding Electrolyte Infilling of Lithium Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.10, S. 100546. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/ab9bfd.
- SCHILLING, A., GÜMBEL, P., MÖLLER, M., KALKAN, F., DIETRICH, F. und DRÖDER, K., (2019). „X-ray Based Visualization of the Electrolyte Filling Process of Lithium Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 166.3, A5163–A5167. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0251903jes.
- SCHILLING, A., WIEMERS-MEYER, S., WINKLER, V., NOWAK, S., HOPPE, B., HEIMES, H. H., DRÖDER, K. und WINTER, M., (2019). „Influence of Separator Material on Infiltration Rate and Wetting Behavior of Lithium–Ion Batteries“. In: *Energy Technology* 4, S. 1900078. ISSN: 2194-4288. DOI: 10.1002/ente.201900078.
- SCHREINER, D., ZÜND, T., GÜNTER, F. J., KRAFT, L., STUMPER, B., LINSENMANN, F., SCHÜSSLER, M., WILHELM, R., JOSSEN, A., REINHART, G. und GASTEIGER, H. A., (2021). „Comparative Evaluation of LMR-NCM and NCA Cathode Active Materials in Multilayer Lithium-Ion Pouch Cells: Part I. Production, Electrode Characterization, and Formation“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 168.3, S. 030507. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/abe50c.
- SCHULZ, M. und SCHILLINGER, B., (2015). „ANTARES: Cold neutron radiography and tomography facility“. In: *Journal of large-scale research facilities JLSRF* 1. DOI: 10.17815/jlsrf-1-42.
- SEARS, V. F., (2006). „Neutron scattering lengths and cross sections“. In: *Neutron News* 3.3, S. 26–37. ISSN: 1044-8632. DOI: 10.1080/10448639208218770.
- SELTZER, S., (1995). *Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients, NIST Standard Reference Database 126*. DOI: 10.18434/T4D01F.

- SIEGERT, C. E., PETRASH, D. A. und OTTO, E. W., (1964). „Time response of liquid-vapor interface after entering weightlessness“. In: *Technical Report NASA TN D-2458*.
- SOLCHENBACH, S., PRITZL, D., KONG, E. J. Y., LANDESFEIND, J. und GASTEIGER, H. A., (2016). „A Gold Micro-Reference Electrode for Impedance and Potential Measurements in Lithium Ion Batteries“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 163.10, A2265–A2272. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0581610jes.
- SPARROW, E. M., LIN, S. H. und LUNDGREN, T. S., (1964). „Flow Development in the Hydrodynamic Entrance Region of Tubes and Ducts“. In: *Physics of Fluids* 7.3, S. 338. ISSN: 00319171. DOI: 10.1063/1.1711204.
- STANGE, M., DREYER, M. E. und RATH, H. J., (2003). „Capillary driven flow in circular cylindrical tubes“. In: *Physics of Fluids* 15.9, S. 2587–2601. ISSN: 00319171. DOI: 10.1063/1.1596913.
- SUTHAR, B., LANDESFEIND, J., ELDIVEN, A. und GASTEIGER, H. A., (2018). „Method to Determine the In-Plane Tortuosity of Porous Electrodes“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 165.10, A2008–A2018. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0121810jes.
- TESLA, Hrsg., (2020). *Tesla Battery Day 2020*. URL: <https://tesla-share.thron.com/content/?id=96ea71cf-8fda-4648-a62c-753af436c3b6&pkey=S1dbei4>.
- ULLRICH, C., BODMER, T., HÜBNER, C., KEMPA, P. B., TSOTSAS, E., ESCHNER, A., KASPAREK, G., OCHS, F. und SPITZNER, M. H., (2013). „D6 Stoffwerte von Feststoffen“. In: *VDI-Wärmeatlas*. Hrsg. von VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 629–708. ISBN: 978-3-642-19980-6. DOI: 10.1007/978-3-642-19981-3_28.
- UNITED NATIONS, Hrsg., (2021). *The Sustainable Development Goals Report 2021*. URL: <https://unhabitat.org/the-sustainable-development-goals-report-2021>.
- VUORILEHTO, K., (2018). „Materials and function“. In: *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Hrsg. von KORTHAUER, R. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 21–28. ISBN: 978-3-662-53069-6. DOI: 10.1007/978-3-662-53071-9_3.
- VYROUBAL, P. und KAZDA, T., (2018). „Equivalent circuit model parameters extraction for lithium ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy“. In: *Journal of Energy Storage* 15, S. 23–31. DOI: 10.1016/j.est.2017.10.019.
- WANG, A., KADAM, S., LI, H., SHI, S. und QI, Y., (2018). „Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries“. In: *npj Computational Materials* 4.1, S. 359. ISSN: 2057-3960. DOI: 10.1038/s41524-018-0064-0.
- WASHBURN, E. W., (1921). „The Dynamics of Capillary Flow“. In: *Physical Review* 17.3, S. 273–283. ISSN: 0031-899X. DOI: 10.1103/PhysRev.17.273.
- WEYDANZ, W. J., REISENWEBER, H., GOTTSCHALK, A., SCHULZ, M., KNOCHE, T., REINHART, G., MASUCH, M., FRANKE, J. und GILLES, R., (2018). „Visualization of electrolyte filling process and influence of vacuum during filling

- for hard case prismatic lithium ion cells by neutron imaging to optimize the production process“. In: *Journal of Power Sources* 380, S. 126–134. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.01.081.
- WINTER, M. und BRODD, R. J., (2004). „What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?“ In: *Chemical reviews* 104.10, S. 4245–4269. DOI: 10.1021/cr020730k.
- WOEHRLE, T., (2018). „Lithium-ion cell“. In: *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Hrsg. von KORTHAUER, R. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 101–111. ISBN: 978-3-662-53069-6. DOI: 10.1007/978-3-662-53071-9_9.
- WOOD, D. L., LI, J. und DANIEL, C., (2015). „Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 275, S. 234–242. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.019.
- WU, M.-S., LIAO, T.-L., WANG, Y.-Y. und WAN, C.-C., (2004). „Assessment of the Wettability of Porous Electrodes for Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 34.8, S. 797–805. DOI: 10.1023/B:JACH.0000035599.56679.15.
- WURM, C., OETTINGER, O., WITTKAEMPER, S., ZAUTER, R. und VUORILEHTO, K., (2018). „Anode materials for lithium-ion batteries“. In: *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Hrsg. von KORTHAUER, R. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 43–58. ISBN: 978-3-662-53069-6. DOI: 10.1007/978-3-662-53071-9_5.
- XU, K., (2014). „Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond“. In: *Chemical reviews* 114.23, S. 11503–11618. DOI: 10.1021/cr500003w.
- YANG, X.-G., LENG, Y., ZHANG, G., GE, S. und WANG, C.-Y., (2017). „Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries: Transition from linear to nonlinear aging“. In: *Journal of Power Sources* 360, S. 28–40. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.110.
- YAZAMI, R. und TOUZAIN, P., (1983). „A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators“. In: *Journal of Power Sources* 9.3, S. 365–371. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/0378-7753(83)87040-2.
- YOSHINO, A., (2012). „The birth of the lithium-ion battery“. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 51.24, S. 5798–5800. DOI: 10.1002/anie.201105006.
- YOUNG, T., (1805). „III. An essay on the cohesion of fluids“. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95, S. 65–87. ISSN: 0261-0523. DOI: 10.1098/rstl.1805.0005.
- ZHMUD, TIBERG und HALLSTENSSON, (2000). „Dynamics of Capillary Rise“. In: *Journal of colloid and interface science* 228.2, S. 263–269. ISSN: 0021-9797. DOI: 10.1006/jcis.2000.6951.

Anhang A

Liste der betreuten Studienarbeiten und Hilfskräfte

Während dieser Arbeit wurden mehrere Studienarbeiten sowie studentische und wissenschaftliche Hilfskräfte betreut. Die Betreuung fand am Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften (*iwb*) der Technischen Universität München statt. Einige der gemeinsam gewonnenen Erkenntnisse sind in diese Dissertation und in die in Kapitel 3 beschriebenen Publikationen eingeflossen. Der Autor dieser Dissertation möchte sich bei den Studierenden für die unermüdliche Arbeit als auch die wertvollen Diskussionen und die gemeinsam entwickelten Ideen, die während der Zusammenarbeit entstanden sind, herzlich bedanken.

Jahr	Name	Titel der Studienarbeit
2017	Hartmann, Karim	Entwicklung eines wiederverwendbaren Hardcase-Gehäuses für Li-Ionen-Batterien
2017	Hodenberg, Philipp von	Entwicklung eines Temperierungsmoduls für die Elektrolytbefüllung
2017	Papst, Alexander	Entwicklung eines 3D-Modells der Zellkomponenten von Lithium-Ionen-Zellen
2018	Burgstaller, Clemens	Einfluss der Elektrolytmenge auf Lithium-Ionen-Zellen
2018	Huber, Alexander	Aufbau eines Benetzungsversuchsstandes und Referenzmessungen anhand von Zellkomponenten von Lithium-Ionen-Zellen
2018	Kolb, Cara	Concept and Validation of additively manufactured electrodes for lithium-ion cells
2018	Link, Clemens	Elektrochemische Impedanzspektroskopie während der Befüllung von Lithium-Ionen-Zellen mit Aktivmaterialgemischen der Kathode

2018	Rauch, Christof	Modifizierung einer Befüllanlage zur Optimierung des Befüllprozesses von Lithium-Ionen-Zellen
2018	Leon, Stütz	Benetzungsversuche an Elektroden bei Variation von Struktureigenschaften
2018	Toplanaj, Patrik	Entwicklung einer Anlagensteuerung zur variablen Versuchsdurchführung in der Lithium-Ionen-Batterie-Befüllung
2018	Tran, Long Phi Robert	Strömungssimulation des Befüllprozesses von Lithium-Ionen-Zellen mit Elektrolytflüssigkeit
2019	Lin, Kai	Physical modelling of the wetting process with lithium-ion components
2019	Papst, Alexander	Einfluss der Porosität auf das Ladeverhalten von Lithium-Ionen Zellen
2019	Rauch, Christof	Temperatureinfluss auf die Benetzung großformatiger Lithium-Ionen-Hardcase-Zellen
2019	Rinner, Thomas	Optimierung des CFD Modells zur Analyse des Dosierprozesses und Benetzungsverhalten von Lithium-Ionen-Zellen
2019	Zhu, Franziska	CFD-Simulation des Befüllprozesses großformatiger Lithium-Ionen-Zellen
2020	Papst, Alexander	Modellbildung des Befüllprozesses von Lithium-Ionen-Zellen mithilfe Neuronaler Netze
2021	Böhm, Viktor	Analyse des Benetzungsverhaltens von Lithium-Ionen-Elektroden mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie

Name der Hilfskraft

Renger, Michael
 Deger, Alexander
 Magalhaes Ross, Victor
 Böhm, Viktor

Anhang B

Veröffentlichungsliste des Autors

Der Dissertation hinterlegte Publikationen

- GÜNTER, F. J., KEILHOFER, J., BÖHM, V., DAUB, R. und REINHART, G., (2022). „Wetting and Inductivity in the Impedance Behavior of Large Lithium-Ion Cells“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 169.5, S. 050522. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/ac6aec.
- GÜNTER, F. J., BURGSTALLER, C., KONWITSCHNY, F. und REINHART, G., (2019). „Influence of the Electrolyte Quantity on Lithium-Ion Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 166.10, A1709–A1714. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0121910jes.
- GÜNTER, F. J., HABEDANK, J. B., SCHREINER, D., NEUWIRTH, T., GILLES, R. und REINHART, G., (2018). „Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Measurement Method for the Wetting Degree of Lithium-Ion Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.14, A3249–A3256. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0081814jes.
- GÜNTER, F. J., KEILHOFER, J., RAUCH, C., RÖSSLER, S., SCHULZ, M., BRAUNWARTH, W., GILLES, R., DAUB, R. und REINHART, G., (2022). „Influence of pressure and temperature on the electrolyte filling of lithium-ion cells: Experiment, model and method“. In: *Journal of Power Sources* 517, S. 230668. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230668.
- GÜNTER, F. J., RÖSSLER, S., SCHULZ, M., BRAUNWARTH, W., GILLES, R. und REINHART, G., (2019). „Influence of the Cell Format on the Electrolyte Filling Process of Lithium-Ion Cells“. In: *Energy Technology* 3, S. 267. ISSN: 2194-4288. DOI: 10.1002/ente.201801108.

Weitere Publikationen

- GRABMANN, S., KRIEGLER, J., HARST, F., GÜNTER, F. J. und ZAEH, M. F., (2021). „Laser welding of current collector foil stacks in battery production—mechanical properties of joints welded with a green high-power disk laser“. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. ISSN: 0268-3768. DOI: 10.1007/s00170-021-07839-0.
- GÜNTER, F. J. und WASSILIADIS, N., (2022). „State of the Art of Lithium-Ion Pouch Cells in Automotive Applications: Cell Teardown and Characterization“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 169.3, S. 030515. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/ac4e11.
- HABEDANK, J. B., GÜNTER, F. J., BILLOT, N., GILLES, R., NEUWIRTH, T., REINHART, G. und ZAEH, M. F., (2019). „Rapid electrolyte wetting of lithium-ion batteries containing laser structured electrodes: in situ visualization by neutron radiography“. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 273, S. 966. ISSN: 0268-3768. DOI: 10.1007/s00170-019-03347-4.
- HAGEMEISTER, J., GÜNTER, F. J., RINNER, T., ZHU, F., PAPST, A. und DAUB, R., (2022). „Numerical Models of the Electrolyte Filling Process of Lithium-Ion Batteries to Accelerate and Improve the Process and Cell Design“. In: *Batteries* 8.10, S. 159. DOI: 10.3390/batteries8100159.
- HAGHI, S., TÖPPER, H.-C., GÜNTER, F. J. und REINHART, G., (2021). „A Conceptual Framework towards Data-Driven Models in Electrode Production of Lithium-Ion Battery Cells“. In: *Procedia CIRP* 104, S. 1155–1160. ISSN: 22128271. DOI: 10.1016/j.procir.2021.11.194.
- HENSCHEL, J., PESCHEL, C., GÜNTER, F., REINHART, G., WINTER, M. und NOWAK, S., (2019). „Reaction Product Analysis of the Most Active “Inactive” Material in Lithium-Ion Batteries—The Electrolyte. II: Battery Operation and Additive Impact“. In: *Chemistry of Materials* 31.24, S. 9977–9983. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b04135.
- KRAFT, L., ZÜND, T., SCHREINER, D., WILHELM, R., GÜNTER, F. J., REINHART, G., GASTEIGER, H. A. und JOSSEN, A., (2021). „Comparative Evaluation of LMR-NCM and NCA Cathode Active Materials in Multilayer Lithium-Ion Pouch Cells: Part II. Rate Capability, Long-Term Stability, and Thermal Behavior“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 168.2, S. 020537. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/abe5e6.
- SCHREINER, D., LINDENBLATT, J., GÜNTER, F. J. und REINHART, G., (2021). „DEM Simulations of the Calendering Process: Parameterization of the Electrode Material of Lithium-Ion Batteries“. In: *Procedia CIRP* 104, S. 91–97. ISSN: 22128271. DOI: 10.1016/j.procir.2021.11.016.
- SCHREINER, D., ZÜND, T., GÜNTER, F. J., KRAFT, L., STUMPER, B., LINSENMANN, F., SCHÜSSLER, M., WILHELM, R., JOSSEN, A., REINHART, G. und GASTEIGER, H. A., (2021). „Comparative Evaluation of LMR-NCM and NCA Cathode Active Materials in Multilayer Lithium-Ion Pouch Cells: Part I. Production, Electrode Characterization, and Formation“. In: *Journal of the Electroche-*

- mical Society* 168.3, S. 030507. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/abe50c.
- SINGER, C., TÖPPER, H.-C., GÜNTER, F. J. und REINHART, G., (2021). „Plant Technology for the Industrial Coating Process for Sulfide-Based All-Solid-State Batteries“. In: *Procedia CIRP* 104, S. 56–61. ISSN: 22128271. DOI: 10.1016/j.procir.2021.11.010.
- SOMMER, A., LEEB, M., HAGHI, S., GÜNTER, F. J. und REINHART, G., (2021). „Marking of Electrode Sheets in the Production of Lithium-Ion Cells as an Enabler for Tracking and Tracing“. In: *Procedia CIRP* 104, S. 1011–1016. ISSN: 22128271. DOI: 10.1016/j.procir.2021.11.170.
- STOCK, S., CERUTI, A., GÜNTER, F. J. und REINHART, G., (2021). „Introducing Inline Process and Product Analysis for the Lean Cell Finalization in Lithium-Ion Battery Production“. In: *Procedia CIRP* 104, S. 1052–1058. ISSN: 22128271. DOI: 10.1016/j.procir.2021.11.177.
- STOCK, S., POHLMANN, S., GÜNTER, F. J., HILLE, L., HAGEMEISTER, J. und REINHART, G., (2022). „Early Quality Classification and Prediction of Battery Cycle Life in Production Using Machine Learning“. In: *Journal of Energy Storage* 50, S. 104144. DOI: 10.1016/j.est.2022.104144.
- ZIRNGIBL, S. A., GÜNTER, F., PRAGER, M. und WACHTMEISTER, G., (2017). „Simulative Evaluation of Various Thermodynamic Cycles and the Specification of Their System Components Regarding the Optimization of a Cogeneration Unit“. In: *SAE Technical Paper Series*. SAE Technical Paper Series. SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States. DOI: 10.4271/2018-01-5034.